ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

EINUNDVIERZIGSTER BAND

MIT 139 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1902



Inhalt des einundvierzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 13. Juni 1902.

Referate.

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 8. Juli 1902.

Referate.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 25. Juli 1902.

Referate.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 18. August 1902.

Referate.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 5. September 1902.

Referate.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben am 26. September 1902.

Referate.

Bücherschau.

Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure.

Von

Emanuel Goldberg.

Einleitung.

Die Zahl der quantitativ untersuchten lichtempfindlichen Reaktionen ist nicht gross. Herr Dr. Luther, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, machte mich insbesondere darauf aufmerksam, dass es noch an gut untersuchten Fällen fehlt, wo die Reaktion vollkommen homogen in verdünntem System verläuft[1]).

Die ursprünglich gewählte Reaktion: Oxydation von phosphoriger Säure durch Chromsäure (die auch im Dunkeln mit messbarer Geschwindigkeit verläuft) erwies sich als zu wenig lichtempfindlich. Ich wählte daher als Reduktionsmittel Chinin, wobei ich von dem Gedanken geleitet wurde, dass das Fluorescenzvermögen möglicherweise zur Lichtempfindlichkeit in Beziehung stehen könne. Ein Gemenge von Chromsäure und Chininsulfat erwies sich in der That in erheblichem Masse lichtempfindlich, wogegen die Umsetzung im Dunkeln nur so langsam erfolgt, dass sie nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Über die Versuchsmethode sei folgendes mitgeteilt. Die Belichtung geschah in vertikalen, dünnwandigen Glasröhren von 16 mm Durchmesser zwei bis drei Stunden im diffusen Tageslicht, resp. Sonnenlicht. Um von den wechselnden Lichtverhältnissen frei zu sein, wurden alle zu vergleichenden Versuche gleichzeitig und gleichlange belichtet. Des besseren Vergleichs wegen waren sämtliche Gefässe aus gleich dickem Glase und möglichst gleich dimensioniert. Ein Temperaturbad

[1]) Bodenstein, Zersetzung von Jodwasserstoff unter Ausscheidung von festem Jod. — Eder, Lemoine, Roloff, Oxydation von Oxalsäure zu gasförmigem Kohlendioxyd. — Kistiakowsky, Reaktion zwischen Kaliumferrocyanid und Wasserstoffsuperoxyd unter Ausscheidung von gasförmigem Sauerstoff. — Lemoine, Umwandlung von Styrol in Metastyrol (kondensiertes System).

erwies sich als überflüssig, da diese — wie die meisten photochemischen Reaktionen — einen sehr kleinen Temperaturkoëffizienten hat (vergl. S. 9).

Zur Bestimmung der durch die Reaktion verbrauchten Chromsäure wurde ein bestimmtes Volum des Reaktionsgemisches vor und nach der Belichtung mit Jodkalium und verdünntem Thiosulfat titriert. Die Differenz der Titrationen giebt mithin die (absolute) Abnahme der Chromsäurekonzentration. Sie ist in den folgenden Tabellen mit Δc bezeichnet.

Chinin war bei allen Versuchen im Überschuss. Wegen etwaiger Störungen, die ja bereits durch Änderung der Farbe des Reaktionsgemenges notwendig eintreten mussten, wurde nur das Anfangsstadium untersucht: die bei der Reaktion verbrauchte Chromsäure betrug nie mehr als $^1/_3$ der gesamten.

Die Hauptfragen bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs eines lichtempfindlichen Vorganges sind folgende: 1. Bestimmung der relativen Wirksamkeit der Strahlen verschiedener Schwingungszahl. 2. Kontrolle der Gültigkeit des Gesetzes von Bunsen und Roscoe; ferner Bestimmung 3. der Ordnung des Reaktionsverlaufes, 4. der Wirkung von fremden Stoffen, 5. der Temperatur.

Bestimmung der wirksamen Farbe.

Die Versuchsröhren wurden konaxial mit einem weiteren Glasrohr umgeben. In den Zwischenraum kamen die Flüssigkeiten, die als Lichtfilter dienten.

Tabelle 1.

Reaktionsgemenge: 1 Vol. $^1/_{20}$-norm. CrO_3.
1 Vol. $^1/_2$% Ch_2SO_4[1]).
1 Vol. $^1/_{15}$-norm. H_2SO_4.

Lichtfilter	ΔC
Wasser	12·1
0·05-norm. CrO_3	1·3
$^1/_2$% Lösung Ch_2SO_4	8·9
$CuSO_4$, gesättigt	9·6
$CuSO_4 + NH_3$	9·3

Aus der obigen Tabelle geht zunächst die Gültigkeit des Vogelschen Gesetzes hervor, nach welchem nur diejenigen Schwingungszahlen chemisch wirksam sein können, die absorbiert werden. Es geht ferner hervor, dass das chemisch wirksame Spektralgebiet ein ziemlich enges ist. Es wirken nur blaue, violette und die benachbarten ultravioletten Strahlen, während kürzere ultraviolette Wellen (die von Chininlösung absorbiert werden) relativ unwirksam sind.

[1]) = Chininsulfat.

Prüfung der Gültigkeit des Gesetzes von Bunsen und Roscoe.

Das Gesetz von Bunsen und Roscoe besagt, dass bei gegebener Lichtart die chemische Wirkung proportional dem Produkt aus Intensität und Belichtungsdauer ist. Bei gleicher Belichtungsdauer ist also die chemische Wirkung proportional der Lichtintensität. — Um Lichtstärken nach Belieben verändern zu können, benutzte ich weisses „Seidenpapier". Da dasselbe in blau und violett keine selektive Absorption zeigt, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit dasselbe auch für das benachbarte Ultraviolett annehmen. Es werden also alle diese Wellenlängen durch eine Lage Seidenpapier in demselben Verhältnis geschwächt. Hierfür spricht auch die Verwendbarkeit von Seidenpapier zu Skalenphotometern im Chromatverfahren.

Bezeichnet man den Transparenzkoëffizienten der gegebenen Papiersorte mit m (echter Bruch) und setzt die Intensität des eindringenden Lichtes $= 1$, so ist bekanntlich die Intensität des durch n Schichten gegangenen Lichtes $= m^n$. Bei gleicher Belichtung mehrerer Gefässe, welche gleiche Reaktionsgemenge enthalten, aber von 0, 1, 2, 3 Papierschichten umgeben sind, müssen sich also — falls das Gesetz richtig ist — die Abnahmen der Chromsäurekonzentration wie $1 : m : m^2 : m^3$ verhalten. Den Transparenzkoëffizienten m findet man mithin aus der Gleichung: $\sqrt[n]{\frac{\Delta c_n}{\Delta c_0}} = m = \text{konst.}$

Tabelle 2.

Reaktionsgemenge: 1 Vol. 0·05-norm. CrO_3.
1 Vol. $1/2$ % Ch_2SO_4.
1 Vol. $1/15$-norm. H_2SO_4.

n	Δc	$\frac{\Delta c_n}{\Delta c_0}$ gef.	$m = \sqrt[n]{\frac{\Delta c_n}{\Delta c_0}}$	$\frac{\Delta c_n}{\Delta c_0}$ berechn.
0	10·7	1·00	—	1·00
1	7·3	0·68	0·68	0·69
2	4·9	0·46	0·68	0·48
3	3·6	0·34	0·70	0·33
			Mittel 0·693	

Wie aus der Tabelle hervorgeht, erweist sich m als praktisch konstant, und die mit Hilfe des Mittelwertes von m ($= 0·693$) berechneten Werte von $\frac{\Delta c_n}{\Delta c_0}$ stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit den beobachteten überein.

Eine zweite Möglichkeit, die Lichtstärke messbar zu verändern, besteht darin, dass man Lichtfilter von konstanter Schichtdicke, aber

variabler Konzentration anwendet. Stehen die Konzentrationen im Verhältnis $0:1:2:3:c$, so stehen die Intensitäten des durchgehenden Lichtes im Verhältnis $1:m:m^2:m^3:m^c$, wo m ein echter Bruch ist (Bunsen-Roscoe). Diese Beziehung gilt streng nur für monochromatisches Licht oder für solche Spektralgebiete, innerhalb derer m als konstant angesehen werden kann. Die Beziehung gilt ferner nur dann, wenn der als Lichtfilter gelöste Stoff dem Beerschen Verdünnungsgesetz folgt. Endlich muss die Bedingung erfüllt sein, dass das Absorptionsgebiet des lichtempfindlichen Gemenges innerhalb des Absorptionsgebietes des Filters liegt.

Diesen Voraussetzungen genügen Filter aus Chromsäurelösung, da Chromsäure einerseits nach Sabatier[1]) dem Beerschen Verdünnungsgesetz folgt, andererseits gerade diejenigen Strahlen absorbiert, die auf das lichtempfindliche Gemenge chemisch wirken (vergl. S. 2).

Tabelle 3.

Reaktionsgrenze: 1 Vol. $^1/_{20}$-norm. CrO_3,
1 Vol. $^1/_2$% Ch_2SO_4,
1 Vol. $^1/_{15}$-norm. H_2SO_4.

Lichtfilter	ΔC	$\frac{\Delta c_H}{\Delta c_0}$ gef.	$m = \sqrt[\frac{c}{0.0025}]{\frac{\Delta c_H}{\Delta c_0}}$	$\frac{\Delta c_H}{\Delta c_0}$ berech.
Wasser	11·6	1	—	1
0·0025-n. CrO_3	8·5	0·73	0·73	0·74
0·005-n. „	6·0	0·52	0·72	0·54
0·01-n. „	3·9	0·34	0·76	0·30
			Mittel 0·74	

In anbetracht der mannigfachen Voraussetzungen und Fehlerquellen stimmen die aus dem Mittelwert von m berechneten Werte von $\frac{\Delta c_H}{\Delta c_0}$ mit dem direkt beobachteten genügend überein.

Sowohl die in Tabelle 2, wie die in Tabelle 3 dargestellten Versuchsreihen zeigen also die Gültigkeit des Bunsen- und Roscoeschen Gesetzes für den vorliegenden Fall.

Berechnung der Reaktionsordnung.

Versucht man, die Reaktionsordnung nach der bekannten van't Hoffschen Methode des veränderlichen Anfangsvolums zu berechnen, so ergiebt sich das auf den ersten Anblick überraschende Resultat, dass die Reaktion ziemlich genau nach der ersten Ordnung verläuft.

Die Reaktionsordnung n ist nach der van't Hoffschen Formel:

$$n = \frac{\log \Delta c_1 - \log \Delta c_2}{\log c_1 - \log c_2} \text{ berechnet.}$$

[1]) Compt. rend. **103**, 49 (1886).

Tabelle 4.

Reaktionsgemenge: 1 Vol. 0·25-norm. CrC_3,
1 Vol. $^1/_2$% Ch_2SC_4.

1 Vol. Reaktionsgemenge	Anfangskonzentration	Δc	n ber.
+ 0 Vol. Wasser	1	10·3	
			0·95
+ 1 „ „	0·5	5·35	
			0·99
+ 3 „ „	0·25	2·7	
			1·00
+ 7 „ „	0·125	1·35	

Die Erklärung dieser Thatsache ist natürlich in dem Umstande zu suchen, dass mit der Verdünnung allerdings die wirksame Menge der Bestandteile abnimmt, andererseits aber die Durchsichtigkeit und mithin die mittlere Lichtstärke im reagierenden System steigt. Die hier auftretenden Verhältnisse, unter Berücksichtigung der Abnahme der Lichtstärke mit der Schichtdicke, sind von Gros[1]) mathematisch behandelt worden, und die von ihm gegebene Formel lässt, auf unseren Fall angewandt, unzweifelhaft den Reaktionsverlauf als einen zweiter Ordnung erkennen.

Wird die Grossche Formel auf die von mir innegehaltenen Versuchsbedingungen (konstante Schichtdicke) angewandt, so nimmt sie folgende Gestalt an:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = K.I_0 \frac{C^{n-1}}{\ln m}(m^c - 1).$$

Hier bedeutet:

Δc die relativ kleine, in der Zeit Δt erfolgte Konzentrationsänderung des einen der reagierenden Stoffe, dessen Konzentration C ist,

m ist der Transparenzkoëffizient[2]) dieses Stoffes,

n die „Ordnung“, nach welcher der betreffende Stoff sich an der Reaktion beteiligt,

I_0 die Intensität des eindringenden Lichtes,

K eine Konstante, die auch von der Konzentration des anderen Stoffes abhängt.

Vergleicht man nun die Anfangsgeschwindigkeiten für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen des einen der reagierenden Stoffe C_1 und C_2, die im Verhältnis 1:2 stehen, so giebt die Formel (da Δt bei mir in vergleichbaren Versuchen stets denselben Wert hatte):

$$\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = 2^{n-1}.\frac{(m^c)^2 - 1}{m^c - 1} = 2^{n-1}(M + 1),$$

wo zur Abkürzung $m^c = M$ gesetzt ist.

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 157 (1901).

[2]) Gros bezeichnet m versehentlich mit dem Ausdruck „Absorptionsvermögen“.

Der Zahlenwert von M ist weder für Chininsulfat, noch für Chromsäure bekannt, denn der in Tabelle 3 mitgeteilte Wert für m gilt nur für die dort herrschenden Versuchsbedingungen.

Man kann indes auch ohne genaue Kenntnis von M den Wert von n finden, wenn man bedenkt, dass der Transparenzkoëffizient m (und mithin M) in jedem Fall zwischen 0 (für ganz undurchsichtige Körper) und 1 (für ganz durchsichtige Körper) liegen muss.

Für ganz undurchsichtige Körper ($m = 0$) ist $\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = 2^{n-1}$, für ganz durchsichtige ($m = 1$) ist $\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1} = 2 \cdot 2^{n-1}$. Für alle wirklich vorkommenden Körper wird $\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1}$ zwischen diesen Grenzen liegen, und zwar kann man erwarten, dass bei Konzentrationsänderungen der (nach Tabelle 1 und 3) stark absorbierenden Chromsäure (m sehr klein) angenähert der erste, bei Variation der Chininkonzentration (m nach Tabelle 1 nicht sehr klein) angenähert der zweite Fall realisiert sein wird.

Der Versuch bestätigt die erwarteten Beziehungen und lässt sofort erkennen, dass n sowohl für Chromsäure, wie für Chininsulfat den Wert 1 hat.

Tabelle 5.

Konzentration der Chromsäure	Konzentration des Chininsulfats	Δc	$\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1}$
0·0625-norm.	$^1/_4$ %	4·2	1·7
„	$^1/_2$ %	7·0	

Tabelle 6.

Konzentration der Chromsäure	Konzentration des Chininsulfats	Δc	$\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1}$
0·0625-norm.	$^1/_2$ %	7·0	1·26
0·125 - „	„	8·8	

In beiden Fällen liegt $\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1}$ zwischen 1 und 2, so dass n sowohl für Chromsäure wie für Chininsulfat den Wert 1 hat. Wie erwartet, ist $\frac{\Delta c_2}{\Delta c_1}$ für Chinin nur wenig kleiner als 2, für Chromsäure nur wenig grösser als 1.

Die Reaktionsgleichung lautet also $\frac{dc}{dt} = K . I . C_{Chinin} . C_{Chromsäure}$, wo die Lichtstärke I wiederum eine Funktion der Konzentration ist.

Da sowohl Chromsäure, wie Chininsulfat die chemisch wirksamen Strahlen absorbieren, so wird ein Gemenge von beiden einen sehr kleinen Transparenzkoëffizienten m haben, woraus sich das in Tabelle 4 dargestellte Resultat erklärt.

Wirkung von Zusätzen.

Durch systematisch geänderte Zusätze versuchte ich, die Frage zu entscheiden, ob Chininion oder das undissociierte Chininsulfat sich an der Reaktion beteiligt. Da indes die Versuche zu keinem eindeutigen Resultat führten, so teile ich die Ergebnisse hier nur kurz mit.

Tabelle 7.

Reaktionsgemenge: 1 Vol. $^1/_{20}$-norm. CrO_3,
1 Vol. $^1/_2$% Ch_2SO_4,
1 Vol. Zusatz.

Zusatz	Δc	Fluorescenz
Wasser	4·95	stark
10%ige Lösung von $Na_2SO_4 + 10aq$	2·75	schwächer
„ „ „ KNO_3	2·45	stark
„ „ „ KCl	1·65	verschwindend
Wasser	5·6	stark
$^2/_1$-norm. H_2SO_4	7·1	stark
$^2/_1$-norm. HNO_3	7·0	stark
$^2/_1$-norm. HCl	5·4	schwächer
Wasser	7·7	stark
2·5%ige Lösung von Na-Acetat	3·7	schwächer
5% „ „ „	2·7	noch schwächer
10% „ „ „	1·8	sehr schwach

Im allgemeinen geht die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Stärke der Fluorescenz parallel. Bei Sulfat- und Acetatzusatz ist die Abnahme der Fluorescenz wohl auf die Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration zurückzuführen, da Chinin bekanntlich nur in saurer Lösung fluoresciert. Chlorionen üben den bekannten hemmenden Einfluss auf die Fluorescenz aus, dem eine verminderte Oxydationsgeschwindigkeit entspricht. Wasserstoffionen vergrössern die Reaktionsgeschwindigkeit zum Teil wegen der Wirkung auf Chinin, zum Teil wohl auch wegen des Wasserstoffionenverbrauchs, welcher bei der Reduktion von Chromsäure eintritt. Die hemmende Wirkung von Kaliumnitrat kann ich nicht erklären. Eine spektrophotographische Aufnahme ergab kein merkliches Absorptionsgebiet im Ultraviolett (soweit es von Glas durchgelassen wird)[1]).

Einfluss der Temperatur.

Es ist vielfach die Ansicht ausgesprochen worden, dass das Licht nur katalytisch eine auch im Dunkeln langsam verlaufende Reaktion beschleunigt. Viele Forscher sehen daher eine Belichtung als äquivalent einer Temperaturerhöhung an.

---

[1]) Vergl. indes Hartley, Chem. Centralbl. 1902, I. 1037.

So schreibt z. B. Lemoine in seiner umfassenden Untersuchung der Reaktion zwischen Oxalsäure und Eisenchlorid folgendes[1]): „la lumière, suivant une idée émise par M. Berthelot, ne fait donc qu'accélérer la réaction . . .; pour une même vitesse de décomposition elle abaisse la température de la reaction d'une centaine de degrés.“ Derselbe schreibt an einer anderen Stelle[2]): „le principale rôle de la lumière est d'accélérer une transformation exothermique, qui se serait produite dans l'obscurité à la même temperature, mais beaucoup plus lentement.“

Indes hat vor einigen Jahren Bodenstein[3]) ein gutes Beispiel dafür gegeben, dass die Reaktion im Licht durchaus nicht mit derjenigen in der Dunkelheit identisch sein muss. Bei seinen Versuchen zersetzte sich Jodwasserstoffgas im Licht nach einer Reaktion erster Ordnung, d. h. wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$HJ = H + J,$$

während die Zersetzung desselben Gases in der Dunkelheit bei hoher Temperatur (ausführlich von Bodenstein untersucht) vollkommen regelmässig nach einem Reaktionsverlauf zweiter Ordnung vor sich geht, d. h. nach der Gleichung:

$$2\,HJ = H_2 + J_2.$$

In dem von mir untersuchten Fall ist allerdings die Ordnung des Reaktionsverlaufes im Dunkeln (bei höherer Temperatur) dieselbe, wie in der Kälte im Licht, nämlich 2, wie aus folgendem im Dunkelzimmer angestellten Versuch hervorgeht.

Tabelle 8.

Temperatur ca. 98°.

Zusammensetzung des Reaktionsgemenges	Δc nach ca. 2 Stunden	Δc nach ca. 6 Stunden	$n = \frac{\log \Delta c_1 - \log \Delta c_2}{\log c_1 - \log c_2}$
1 Vol. $^1/_{20}$-norm. CrO_3 1 Vol. $^1/_2$% Ch_2SO_4 in $^1/_{20}$-norm. H_2SO_4	3·9	11·3	1·98 (Mittel aus beiden Versuchen)
Dasselbe mit Wasser auf das zweifache Volum verdünnt	1·0	2·8	

Indes scheinen die Reaktionsprodukte in der Wärme[4]) sich von denen im Licht wesentlich zu unterscheiden. Erstere sind braun, letztere grün und werden erst beim Erhitzen braun.

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **7**, 540 (1895). [2]) Compt. rend. **129**, 719 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **22**, 29 (1897).
[4]) Nach Skraup entsteht hauptsächlich Chininsäure.

Ich glaube, man kann die obigen Thatsachen verallgemeinern und es a priori als wahrscheinlich ansehen, dass der „Mechanismus" der Lichtreaktionen sich wesentlich von dem der freiwillig im Dunkeln verlaufenden unterscheidet. Für diese spezifische Wirkung des Lichtes sprechen nicht nur theoretische Gründe, sondern auch die überaus zahlreichen experimentell bekannten Fälle, wo im Licht ganz andere Endprodukte entstehen, als im Dunkeln[1]).

Ein fernerer Grund für die Annahme, dass lichtempfindliche Reaktionen sich wesentlich von den im Dunkeln verlaufenden unterscheiden, liegt in der grossen Verschiedenheit der Temperaturkoëffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit. Während nämlich bei der grossen Mehrzahl der im Dunkeln verlaufenden Vorgänge für 10° Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit auf das Doppelte bis Dreifache steigt, ist bei Lichtreaktionen die Zunahme viel geringer[2]).

So z. B. fand ich bei meiner Reaktion Δc unter sonst gleichen Umständen: bei 20—25° $= 7{\cdot}6$,

bei 60—70° $= 9{\cdot}8$.

Hieraus: $\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}06$.

In der Reaktion zwischen Oxalsäure und Eisenchlorid[3]):

Umsatz bei 44° $= 13{\cdot}65$,

„ „ 4° $= 13{\cdot}25$.

Hieraus: $\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}01$.

In der Reaktion der Umwandlung von Styrol in das isomere Metastyrol[4]): Umsatz bei 32° $= 0{\cdot}103$,

„ „ 3° $= 0{\cdot}040$.

Hieraus: $\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}36$.

In der Reaktion zwischen Oxalsäure und Quecksilberchlorid[5]):

Umsatz bei 25° $= 125$,

„ „ 15° $= 111{\cdot}2$.

Hieraus: $\frac{K_{t+10}}{K_t} = 1{\cdot}12$.

---

[1]) Vergl. z. B. die Bemerkung auf Seite 79: Richter-Anschütz, Organische Chemie I (9. Aufl. 1900).

[2]) Der geringe Temperaturkoëffizient der Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine ist neuerdings als Beweis gegen die chemische Natur des Belichtungsvorganges angeführt worden. Nach obigem ist dieser Grund nicht stichhaltig.

[3]) Lemoine, Ann. Chim. Phys. (6) **7**, 433 (1895).

[4]) Lemoine, Compt. rend. **129**, 719 (1899).

[5]) Eder, Wiener Akad. Berichte II, 80 (1879). — Handb. der Photogr. I², 381.

Zusammenfassung.

Es wurde eine homogen in verdünnter Lösung verlaufende lichtchemische Reaktion — die Oxydation von Chinin durch Chromsäure — untersucht.

Es wurde die Gültigkeit des Vogelschen Absorptionsgesetzes festgestellt.

Es wurde die Gültigkeit des Bunsen- und Roscoeschen photochemischen Gesetzes für den vorliegenden Fall nach zwei Methoden festgestellt.

Es wurde gefunden, dass der Reaktionsverlauf scheinbar erster, in Wahrheit zweiter Ordnung ist, wenn man der mit der Konzentration veränderlichen Lichtstärke Rechnung trägt.

Es wurden Gründe für die Annahme beigebracht, dass der Mechanismus photochemischer Reaktionen sich wesentlich von dem im Dunkeln verlaufenden unterscheidet.

Es wurde bei den untersuchten, sowie bei einer Reihe anderer photochemischer Vorgänge ein sehr kleiner Temperaturkoëffizient der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt.

Vorliegende Untersuchung wurde im Herbst 1901 im physikalisch-chemischen Institut des Herrn Prof. Ostwald ausgeführt. Die Veröffentlichung hat sich durch von mir unabhängige Umstände verzögert. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozent Dr. Luther für seine Anregung und seine vielfachen Ratschläge hiermit meinen innigsten Dank abzustatten.

Moskau, April 1902.

Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen.

von

A. A. Noyes und **G. V. Sammet**[1]).

Einleitung.

Die Versuche, die in dieser Abhandlung beschrieben werden, wurden für zwei Vorlesungen über Katalyse ersonnen[2]). Wir haben uns zur Veröffentlichung derselben entschlossen, da wir glaubten, dass die ganze Serie für Vorlesungen über theoretische Chemie wertvoll sein möchte, und dass einige der einzelnen Versuche in Übungen über anorganische und organische Chemie eingeführt werden könnten.

Die Versuche sind in der Weise eingerichtet, dass ihre Vorbereitung und Ausführung für den Vortragenden so leicht wie möglich ist. Da dies die Erwähnung vieler Einzelheiten erfordert, wird denen, welche nur eine allgemeine Übersicht über die Versuche zu erlangen beabsichtigen, empfohlen, von jedem Versuche nur die mit „Katalysator", „katalysierte Reaktion" und „Beobachtungen" überschriebenen Paragraphen zu lesen und die mit „Vorbereitung" und „Versuch" bezeichneten auszulassen.

Im Einklange mit Ostwalds Vorschlag verstehen wir unter dem Begriff Katalyse die Beschleunigung (oder Verzögerung) einer chemischen Reaktion durch Stoffe, welche selbst keine dauernden Veränderungen als Folge ihrer Wirkung erfahren.

Aus praktischen Gründen unterscheiden wir für die Erörterung die folgenden wichtigsten Typen oder Klassen von Katalysatoren:

1. Überträger.
2. Adsorbierende Kontaktsubstanzen.
3. Elektrolytische Kontaktsubstanzen.
4. Wasser.
5. Gelöste Elektrolyte.
6. Enzyme.
7. Anorganische Kolloide.

---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

[2]) Die Vorlesungen wurden vor der Northeastern Section der American Chemical Society und der Society of Arts of the Mass. Institute of Technology gehalten.

Katalyse durch Überträger.

Unter Überträgern[1]) werden Katalysatoren verstanden, welche chemische Reaktionen erfahrungsgemäss unter Bildung eines Zwischenproduktes mit einem der reagierenden Stoffe beschleunigen. Obgleich vermutlich auch andere Klassen von Katalysatoren (z. B. Enzyme) in Wirklichkeit Überträger sind, ist der Begriff hier auf diejenigen beschränkt, welche erfahrungsgemäss die Rolle von Überträgern spielen.

Versuch 1.

Katalysator: Salpetrige Säure.

Katalysierte Reaktion: $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$.

Vorbereitung des Versuchs. Eine lange, enge Glocke von etwa 500 ccm Inhalt wird annähernd graduiert, indem auf derselben an den Punkten, welche $^6/_{15}$ und $^{10}/_{15}$ des Gesamtvolums — vom geschlossenen Ende der Glocke gemessen — entsprechen, Marken mit Hilfe eines blauen Schreibstifts angebracht werden. Die Glocke wird mit Wasser ausgespült, so dass die Innenseite derselben feucht ist, mit Quecksilber gefüllt und über einer langen engen Wanne umgekehrt, welche ebenfalls mit Quecksilber beschickt ist und in der Längsrichtung eine tiefe Rinne im Boden hat. Dann wird Schwefeldioxyd in die Glocke eingeleitet, bis der Meniskus bis zur oberen Marke fällt; mit Hilfe einer gebogenen Röhre wird darauf so viel Wasser eingebracht, dass die Oberfläche des Quecksilbers nur eben bedeckt ist. Das gebogene Rohr wird mit einem Gasometer oder Cylinder mit Sauerstoff mit Hilfe eines Gummischlauchs verbunden. Ferner werden zwei weite Probierröhrchen mit Quecksilber angefüllt und über der Wanne umgekehrt. In das eine dieser Röhrchen wird ein dem zehnten Teile des Gesamtvolums der Glocke entsprechendes Volum Stickoxyd eingeleitet und in das andere die Hälfte dieser Menge von Stickoxyd.

Versuch. In die Glocke wird aus dem Gasometer oder Cylinder so viel Sauerstoff eingefüllt, bis das Quecksilber bis zur zweiten Marke

---

[1]) Der Vorschlag von J. Wagner (Diese Zeitschr. 28, 78. 1899), die Wirkungen von Überträgern als Pseudokatalysen zu bezeichnen, indem damit gemeint ist, dass diese Fälle keine Beispiele von wirklicher Katalyse sind, erscheint uns ungeeignet. Es hat immer eine Neigung bestanden, dem Begriff Katalyse eine mysteriöse Bedeutung beizumessen, und dies würde weiterhin der Fall sein, wenn der Begriff noch auf unerklärte beschleunigende Wirkungen beschränkt bliebe. Der Vorteil der Definition von Ostwald ist der, dass sie einen bestimmten, auf experimenteller Grundlage beruhenden Sinn hat, ohne Bezugnahme auf den Weg, auf welchem die Beschleunigung zustandekommt.

fällt. Die Öffnung des Probierrohrs, welches die grössere Menge von Stickoxyd enthält, wird dann in die Rinne unter diejenige der Glocke gebracht, und das Rohr wird geneigt, bis das Gas in die Glocke übergetreten ist. Nachdem das Quecksilber aufgehört hat, zu steigen, wird das Stickoxyd der zweiten Röhre in die Glocke übergeführt.

Beobachtungen. Beim Vermischen des Sauerstoffs und des Schwefeldioxyds tritt keine Veränderung ein. Wenn Stickoxyd eingelassen wird, färbt sich das Gas rot, fängt an, sich zusammenzuziehen, und der Gasraum füllt sich mit weissen Dämpfen. An den Wänden der Glocke bildet sich ein weisser Niederschlag von Nitrosylschwefelsäure. Nach etwa 30—40 Sekunden ist die Kontraktion beendet, sie beginnt indessen wieder lebhaft zu werden, wenn die zweite Portion von Stickoxyd in das Gefäss gebracht wird. Schliesslich wird das Volum konstant bei etwa $^1/_5$ des Gesamtvolums der Glocke.

Versuch 2.

Katalysator: Schwefelsäure.

Katalysierte Reaktion: $2 C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + H_2O$.

Vorbereitung des Versuchs. Ein Destillierkolben von 500 ccm Inhalt wird mit einem Liebigschen Kühler verbunden und dieser mit einem Vorstoss, welcher in einen Messcylinder zu 200 ccm mündet. In den Kolben werden 135 ccm konzentrierte Schwefelsäure gebracht und dazu langsam 75 ccm Alkohol gegeben. Durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen werden ein Thermometer und ein Tropftrichter zu 150 ccm Inhalt so geführt, dass beide bis nahe auf den Boden der Flasche reichen. Der Tropftrichter wird mit Alkohol gefüllt, und der Inhalt des Kolbens wird unmittelbar vor der Vorlesung auf 140—150° erwärmt; dann wird der Alkohol langsam in einem solchen Tempo in den Kolben zufliessen gelassen, dass das Destillat rasch in den Messcylinder tropft.

Versuch. Zu dem im Messcylinder gesammelten Äther werden 2 ccm trockenes Kaliumkarbonat gegeben, und der Inhalt wird damit geschüttelt. Wenn sich zwei Schichten gebildet haben, wird die obere in einen Messcylinder zu 200 ccm, welcher 75 ccm Wasser enthält, gegossen und durchgeschüttelt.

Beobachtungen. Der Alkohol wird ununterbrochen in Äther verwandelt, welcher als Destillat übergeht und das bei dem Vorgange gleichzeitig gebildete Wasser enthält. Nach Zusatz von Kaliumkarbonat zerteilt sich das Destillat in zwei Schichten, welche etwa aus 5 ccm Wasser und 100 ccm Äther bestehen. Wird die obere Schicht in Wasser

gegossen, so tritt keine Vermischung ein, zum Zeichen, dass das Destillat hauptsächlich Äther und kein Alkohol ist.

Versuch 3.

Katalysator: Ferribromid.

Katalysierte Reaktion: $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$.

Vorbereitung des Versuchs. Ein Destillierkolben wird auf ein Stativ gestellt, und der seitliche Arm wird mit einem Trichter verbunden, dessen Öffnung gerade unter der Oberfläche einer Lösung von Kaliumhydroxyd mündet. In den Kolben werden 4 ccm Brom gebracht. Ferner werden ein Korkstopfen für den Kolben, ein langhalsiger Trichter, eine kleine Waschflasche, wie sie zu Versuch 4 gebraucht wird, mit starkem Ammoniak, 30 ccm Benzol in einer kleinen Flasche und 0·5 ccm Eisen in zerkleinertem Zustande zurecht gestellt.

Versuch. In den Destillierkolben werden die 30 ccm Benzol gebracht, und dann wird das pulverförmige Eisen dazu gegeben. Aus der Waschflasche wird Ammoniak über den Hals des Destillierkolbens geblasen, schliesslich wird der Kork eingesetzt.

Beobachtungen. Zwischen Benzol und Brom findet keine Wechselwirkung statt, aber sobald das Eisen hinzugefügt wird, tritt lebhaftes Aufkochen ein, und es bilden sich grosse Wolken von weissen Dämpfen.

Versuch 4.

Katalysator: Aluminiumchlorid.

Katalysierte Reaktion: $C_6H_6 + CH_3COCl = C_6H_5COCH_3 + HCl$.

Vorbereitung des Versuchs. Ein Destillierkolben zu 250 ccm wird in einer Klammer an einem Stativ befestigt. Der seitliche Arm wird mit einem Trichter verbunden, welcher eben unter die Oberfläche einer Lösung von Kaliumhydroxyd reicht. In den Kolben werden 10 ccm Acetylchlorid gebracht. Ferner werden ein Korkstopfen für die Flasche, ein langhalsiger Trichter, in einer kleinen Flasche 50 ccm Benzol, in einem verschlossenen Probierrohre 10 ccm geriebenes, sublimiertes Aluminiumchlorid und eine kleine Waschflasche mit starkem Ammoniak vorbereitet, mit deren längerem Rohre ein Gummiballon verbunden ist.

Versuch. In den Kolben werden die 50 ccm Benzol gegossen, und dann werden die 10 ccm Aluminiumchlorid zugegeben. Aus der Waschflasche wird Ammoniakdampf über die Öffnung geblasen, und schliesslich wird der Stopfen aufgesetzt.

Beobachtungen. Zwischen Benzol und Acetylchlorid allein findet keine Umsetzung statt, dagegen tritt bald nach Zugabe des Aluminium-

chlorids eine lebhafte Einwirkung und eine lebhafte Entwickelung von weissen Dämpfen ein.

Versuch 5.

Katalysator: Platinblech.

Katalysierte Reaktion: $2\,CH_3.OH + O_2 = 2\,CH_2O + 2\,H_2O$.

Vorbereitung des Versuchs. In ein Becherglas von 300 ccm Inhalt wird eine 1 cm hohe Schicht von Methylalkohol gegossen. Das Becherglas wird mit einem durchlochten Uhrglase bedeckt, in dessen Bohrung ein Gummistopfen befestigt ist. An diesem ist mit einem Platindrahte ein aus Platinblech gefertigter Stern befestigt, welcher 2—3 cm über der Oberfläche des Alkohols schwebt.

Versuch. Der Dampf des Methylalkohols im Becherglase wird durch Annäherung der Flamme eines Brenners angezündet, und die eine Seite des Uhrglases wird einige Millimeter durch Dazwischenlegen eines Stückchens Holz oder Gummischlauch gehoben.

Beobachtung. Der Platinstern glüht hell, wenn die dem Becherglase zugeführte Luftmenge geeignet bemessen wird.

II. Katalyse durch Stoffe, welche adsorbieren.

Unter adsorbierenden Katalysatoren verstehen wir feste Substanzen, welche Vorgänge durch die Adsorption von einem oder mehreren der reagierenden Stoffe beschleunigen. Ob die Beschleunigung infolge einer Vergrösserung der Oberfläche der reagierenden Stoffe eintritt, oder infolge einer Aktivierung derselben, oder infolge der Bildung einer chemischen Verbindung, welche die Wirkung eines Überträgers hat, ist hierbei nicht in Betracht gezogen.

Die hier zusammengestellten Reaktionen beziehen sich vorwiegend auf gasförmige Gemische, sie betreffen indessen auch einen gelösten Stoff (Wasserstoffperoxyd).

Versuch 6.

Katalysator: Platin.

Katalysierte Reaktion: $2x\,NH_3 + y\,O_2 = 3x\,H_2O + z\,N_2 + w\,NO$.

Vorbereitung des Versuchs. In eine weithalsige Flasche von etwa 250 ccm Inhalt werden 75 ccm konzentriertes Ammoniak (spez. Gewicht 0·90) gebracht. Unter die Oberfläche desselben taucht ein Gasentwickelungsrohr, welches mit einem Gasbehälter in Verbindung steht. Das eine Ende eines Platindrahtes (von 0·5 mm Durchmesser) wird so an einem Zündholz befestigt, dass das andere Ende, wenn das Zündholz

über die Öffnung der Flasche gelegt wird, bis etwa 1 cm über die Oberfläche der Flüssigkeit reicht.

Versuch. Der Platindraht wird in einer Flamme erhitzt und noch heiss in die Flasche getaucht. Nach einigen Sekunden wird ein mittelmässig rascher Strom von Sauerstoff hinzugeleitet.

Beobachtungen. Der Platindraht beginnt fast unmittelbar nach der Einführung in die Flasche zu glühen. Wenn der Sauerstoff in Blasen durch das Ammoniak geleitet wird, glüht der Platindraht heller, und die Flasche füllt sich mit weissen Dämpfen. Nach einigen Sekunden tritt eine Explosion ein.

Versuch 7.

Katalysator: Platin.

Katalysierte Reaktion: $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$.

Vorbereitung des Versuchs. Etwa 5 g von lockerem Asbest werden auf eine Filtrierplatte gebracht, und über dieselbe wird eine 10 $^0/_0$ige Lösung von Platinchlorid gegossen, bis der Asbest damit getränkt ist. Dann wird der befeuchtete Asbest in einen grossen Porzellanmörser gebracht und 30 Minuten stark erhitzt, wobei die Masse von Zeit zu Zeit durchgearbeitet wird. Dann wird ein Stück Verbrennungsrohr von etwa 45 cm Länge so damit beschickt, dass am einen Ende 4 oder 5 cm, am anderen 20 cm frei bleiben. Das Rohr wird in einen kurzen Ofen mit zwei oder drei Brennern gebracht, und ein Ende wird mit Hilfe von Gummistopfen und einer Entwickelungsröhre mit der einen Öffnung einer dreihalsigen Woulffschen Flasche, welche bis zu einer Höhe von 2—3 cm mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist, in Verbindung gebracht. Die beiden anderen Öffnungen der Woulffschen Flasche werden mit Hilfe von Gummistopfen und Entwickelungsröhren, welche unter die Oberfläche der Schwefelsäure in der Flasche münden, mit einem Sauerstoffbehälter, resp. mit einem Entwickelungsapparat für Schwefeldioxyd verbunden. Das Schwefeldioxyd wird gewonnen, indem man konzentrierte Schwefelsäure aus einem Tropftrichter in eine Flasche tropfen lässt, welche eine konzentrierte käufliche Lösung von Natriumhydrosulfit enthält. Das andere Ende der Verbrennungsröhre ist mit einem *T*-Stück versehen, dessen senkrechter Arm mit einem Stück Gummischlauch und einem Quetschhahn verschlossen ist. Das gerade Ende des *T*-Rohres ist mit einem Kondensationsrohr verbunden (wie es für Schwefeldioxyd benutzt wird), dessen Kugel in eine Schale mit Eis taucht. Das Ende der Kondensationsröhre

ist mit einem Trichter mit weiter Öffnung verbunden, die nur ein wenig unter die Oberfläche einer Lösung von Kaliumhydroxyd taucht.

Versuch. Durch die Röhre werden Sauerstoff und Schwefeldioxyd in einem mässigen Strome so geschickt, dass das Schwefeldioxyd mit der doppelten Geschwindigkeit durch die Schwefelsäure tritt wie der Sauerstoff. Unter dem leeren Teil der Röhre werden die Brenner entzündet, und die Röhre wird eben bis zur Rotglut erhitzt; nach 1—2 Minuten wird der Quetschhahn auf einen Augenblick geöffnet, um festzustellen, dass keine Verbindung stattfindet. Dann wird die Röhre verschoben, so dass der platinierte Asbest über die Flamme zu liegen kommt, und wenn das Rohr heiss geworden ist, wird der Quetschhahn am *T*-Rohr auf einen Augenblick geöffnet. Der Versuch wird 15 Minuten lang oder länger betrieben, und das Kondensationsrohr wird aus dem Eisbade entfernt.

Beobachtungen. Beim Öffnen des Quetschhahnes werden vor dem Erhitzen des Asbests keine weissen Dämpfe gesehen. Nach etwa 15 Minuten ist die Kondensationsröhre mit weissen Krystallen bekleidet.

Versuch 8.

Katalysator: Platinschwarz und Tierkohle.

Katalysierte Reaktion: $2 H_2O_2 = 2 H_2O + O_2$.

Vorbereitung des Versuchs. In je zwei Probierröhren für Vorlesungszwecke werden 25 ccm von konzentriertem Wasserstoffperoxyd des Handels gebracht, das durch Zusatz von Ammoniak schwach alkalisch gemacht wird. Filtrierpapierstreifen von 9 cm Länge werden mit einer $10\,^0/_0$igen Lösung von Chlorplatinsäure getränkt, die Streifen werden getrocknet und in einem grossen Porzellantiegel erhitzt, bis die Kohle vollständig verbrannt ist. Das reduzierte Platin wird in ein kleines Probierrohr gebracht. Ferner werden 1 ccm Tierkohle und ein Holzspan vorbereitet.

Versuch. Das reduzierte Platin wird zu einer Portion von Wasserstoffperoxyd, die Tierkohle zur anderen gegeben. Der Holzspan wird an einer Flamme angezündet, so dass er beim Entfernen von der Flamme glimmt, und der Reihe nach in jedes der Probierröhrchen gehalten.

Beobachtungen. Wenn das Platin und die Tierkohle zum Wasserstoffperoxyd gegeben werden, findet ein heftiges Aufbrausen statt, und der in das Rohr gehaltene Span wird entflammt.

III. Katalyse durch elektrolytische Kontaktsubstanzen.

Elektrolytische Kontaktsubstanzen sind solche, welche Reaktionen beschleunigen, bei denen Metalle infolge Bildung einer Voltaschen

Kette beteiligt sind. Es sind in allen Fällen selbst Metalle. Im folgenden werden zwei Versuche angegeben, welche ihre Wirkung im Falle einer anorganischen und einer organischen Reaktion verdeutlichen.

Versuch 9.

Katalysator: Platin.

Katalysierte Reaktion: $Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2$.

Vorbereitung des Versuchs. Ein Erlenmeyerkolben zu 300 ccm Inhalt wird mit einem Gummistopfen versehen, durch den ein Trichterrohr und ein Entwickelungsrohr, dessen Ende in ein Becherglas mit Wasser taucht, geführt sind. Der Boden des Kolbens wird bis zu einer Höhe von 2 cm mit einer Schicht von reinem, granuliertem Zinn bedeckt. Ferner werden ein Tropfglas (wie für medizinische Zwecke gebräuchlich), Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·12 und etwas einer 10 $^0/_0$igen Lösung von Chlorplatinsäure vorbereitet.

Versuch. Durch das Trichterrohr wird so viel Salzsäure eingegossen, dass das Zinn vollkommen bedeckt ist. Dann werden fünf oder sechs Tropfen der Platinlösung zugegeben und umgeschüttelt.

Beobachtungen. Zwischen dem Zinn und der Salzsäure findet nur eine geringe Einwirkung statt; bald nach Zusatz der Platinlösung tritt jedoch lebhaftes Aufbrausen und eine rasche Gasentwickelung ein.

Versuch 10.

Katalysator: Kupfer.

Katalysierte Reaktion: $C_2H_4Br_2 + Zn = C_2H_4 + ZnBr_2$.

Vorbereitung des Versuchs. In ein Probierrohr für Demonstrationszwecke, dessen Öffnung mit einem Kork versehen ist, welcher ein gerades Stück einer (5 mm weiten) Glasröhre trägt, werden 20 ccm absoluter Alkohol und 20 ccm Äthylenbromid gebracht. Ferner werden in einem Probierrohr 2 ccm granuliertes Zink, eine geringe Menge einer gesättigten Lösung von Kupferchlorid in Alkohol und ein Becherglas mit Eiswasser vorbereitet.

Versuch. Das Zink wird in das Probierrohr geschüttet, und darauf werden 3 ccm Kupferchloridlösung hinzugegeben, der Kork aufgesetzt und geschüttelt. Sobald das Aufbrausen sehr lebhaft wird, so dass die Luft vollkommen vertrieben ist, wird das aus der Spitze des Glasrohres austretende Gas angezündet. Falls die Entwickelung zu lebhaft wird, wird das Probierrohr in das Becherglas mit Eiswasser gestellt.

Beobachtungen. Zwischen dem Zink und dem Äthylenbromid allein findet keine Einwirkung statt; 10 oder 15 Sekunden nach Zusatz des Kupferchlorids findet jedoch ein lebhaftes Aufbrausen statt, und beim Anzünden des Gases entsteht ein grosser Flammenkegel.

IV. Katalysen durch Wasser.

Wasser ist ein Stoff, dessen Gegenwart in wenigstens kleinen Beträgen für das Stattfinden der meisten chemischen Vorgänge massgebend zu sein scheint. Überdies scheint seine Art der Wirkung ganz eigenartig zu sein, indem sie entweder in einer Hydratation oder in elektrolytischer Dissociation des reagierenden Stoffes besteht. Aus diesem Grunde ist es deshalb nicht unangemessen, dass es einen besonderen Typus von katalytischer Wirkung repräsentiert.

Im folgenden werden vier Versuche mit gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen und mit einem gasförmigen festen Systeme beschrieben, die seine Wirkung veranschaulichen.

Versuch 11.

Katalysator: Wasser.

Katalysierte Reaktion: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$.

Vorbereitung des Versuchs. Ein sorgfältig getrockneter Glasballon wird mit einem vierfach durchbohrten Korkstopfen versehen. Durch zwei Bohrungen werden zwei bis auf den Boden des Ballons reichende Gasentwickelungsröhren geführt, eine dritte endigt unmittelbar unter dem Stopfen. Sämtliche Röhren werden oberhalb des Stopfens im rechten Winkel umgebogen. Eine von den langen Röhren wird mit einem Turm verbunden, der mit Calciumchlorid angefüllt und seinerseits mit einer Gaswaschflasche verbunden ist. Die letztere enthält verdünnte Schwefelsäure (1:3) und ist an einen Kippschen Schwefelwasserstoffapparat angeschlossen. Die andere lange Röhre wird durch zwei, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen mit einem Gasometer mit Schwefeldioxyd oder mit einem Apparat verbunden, in welchem Schwefeldioxyd durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in eine konzentrierte Lösung von käuflichem Natriumhydrosulfit entwickelt wird. Die dritte Röhre wird mit einem Trichter verbunden, dessen Öffnung ein wenig unter die Oberfläche einer starken Lösung von Kaliumhydroxyd mündet. Die vierte Bohrung des Stopfens wird mit einem Stück Glasstab verschlossen. Die beiden Gase werden 10—15 Minuten lang in den Ballon geleitet, der Schwefelwasserstoff fast mit doppelter Geschwindigkeit wie das Schwefeldioxyd. (Der Ver-

such kann misslingen, wenn das Schwefeldioxyd in erheblichem Überschusse ist.) Auf einem Dreifuss mit einem Brenner darunter wird ein Kolben zu 250 ccm mit flachem Boden vorbereitet. Derselbe wird zu einem Drittel mit Wasser gefüllt und mit einem Gummistopfen versehen, durch den ein Glasrohr geführt ist, das so gebogen ist, dass das freie Ende leicht in die vierte Bohrung des Stopfens vom Ballon eingeführt werden kann. Die Flamme des Brenners wird so geregelt, dass das Wasser kaum siedet.

Versuch. Die beiden Gase werden $^1/_2$ Minute lang in den Ballon geleitet. Dann wird das Stück Glasrohr entfernt, die Röhre von der Flasche mit kochendem Wasser eingeführt und der Dampfstrom einige Sekunden hindurch in den Ballon eintreten gelassen.

Beobachtungen. Beim Vermischen der Gase im trockenen Zustande ereignet sich zunächst nichts; nach Einleiten von Wasserdampf scheidet sich sogleich Schwefel an den Wänden des Ballons ab und bedeckt sie nach Verlauf einer halben Minute vollständig.

Versuch 12.

Katalysator: Wasser.

Katalysierte Reaktion: $J_2 + H_2S = 2\,HJ + S$.

Vorbereitung des Versuchs. 250 ccm käuflicher Äther, der über Natrium destilliert worden ist, wird in eine Flasche zu 500 ccm mit Glasstopfen gebracht. In dem Äther werden 0·35 g Jod gelöst, und die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff durch Durchleiten während 10 Minuten eines langsamen Gasstromes gesättigt, der in einem Kippschen Apparat entwickelt und durch Passieren einer mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) beschickten Waschflasche und eines mit Calciumchlorid angefüllten Trockenturmes getrocknet wird. Der Schwefelwasserstoffapparat wird auf den Vorlesungstisch gestellt. Ferner werden 3 ccm Wasser in einem Messcylinder abgemessen.

Versuch. In die ätherische Jodlösung wird $^1/_2$ Minute lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann werden 3 ccm Wasser zur ätherischen Lösung gefügt, und es wird sorgfältig durchgeschüttelt.

Beobachtungen. Die trockene ätherische Jodlösung wird durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam entfärbt, dagegen sehr rasch, wenn das Wasser zugegeben wird.

Versuch 13.

Katalysator: Wasser.

Katalysierte Reaktion: $Zn + J_2 = ZnJ_2$.

Vorbereitung des Versuchs. 4 ccm zerriebenes Jod werden in ein Probierrohr und 2 ccm Zinkstaub in ein weithalsiges Glas mit Glasstopfen zu 25 ccm gebracht. Auf die Öffnung eines Glasballons zu 4 Litern Inhalt, der in geeigneter Weise in einem Ring gehalten wird, wird ein Glockentrichter gesetzt. Ferner wird eine Waschflasche zurecht gestellt, die einen dünnen Strahl liefert.

Versuch. Das Jod wird in die Flasche geschüttet, welche den Zinkstaub enthält, und darauf wird umgeschüttelt. Dann wird das Gemisch auf den Boden des Ballons gethan, und ein Strahl aus der Waschflasche wird darauf gerichtet.

Beobachtungen. Bei Zugabe von Wasser zu dem trockenen Gemisch von Zinkstaub und zerriebenem Jod findet eine heftige Einwirkung statt, welche von einem zischenden Geräusch und Entwickelung von violetten Joddämpfen begleitet ist, die den Ballon ganz anfüllen.

Versuch 14.

Katalysator: Wasser.

Katalysierte Reaktion: $2\,Na + Cl_2 = 2\,NaCl$.

Vorbereitung des Versuchs. Ein Stück Verbrennungsrohr von 100 cm Länge, welches durch Fächeln mit einer Flamme getrocknet wurde, wird rasch bis auf zwei Drittel des Abstandes von einem Ende der Röhre mit Phosphorpentoxyd gefüllt, indem zum Festhalten desselben ausgeglühte Asbestpfropfen benutzt werden. Das Ableitungsrohr von einem Chlorgasometer wird mit einem *T*-Rohr verbunden, dessen einer Zweig mit einem (mit Quetschhahn versehenen) Gummischlauch von geeigneter Länge verbunden ist, so dass er bis zu dem leeren Teile des Verbrennungsrohres reicht. Der andere Zweig des *T*-Rohres leitet durch zwei mit Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen zu dem beschickten Ende des Verbrennungsrohres, welches durch einen Gummistopfen mit einem *Y*-Rohr in Verbindung steht. Die dritte Abzweigung des letzteren führt mittels eines mit einem Quetschhahn versehenen Gummischlauchs zu einem Trichter, der unter eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd mündet. Durch die Schwefelsäureflaschen und die Verbrennungsröhre, welche etwas geneigt wird, so dass das Gas an dem tieferen Ende eintritt, wird $^1/_2$ Stunde lang ein langsamer Strom von Chlor geleitet. Während das Chlor hindurchstreicht, fächelt man einige Minuten lang mit einer Flamme an dem leeren Teile des Verbrennungsrohres, um letzteres vollständig zu trocknen. Ferner werden ein Bunsenbrenner, ein kleines Porzellanschiffchen, eine Zange, einige Stücke Natrium von Erbsengrösse und ein starker Draht mit einem Haken am

einen Ende zur Entfernung des Schiffchens aus der Verbrennungsröhre vorgesehen.

Versuch. Durch die Verbrennungsröhre wird ein langsamer Chlorstrom geleitet. In das Porzellanschiffchen werden drei oder vier Stücke Natrium gebracht. Das Natrium wird durch Erhitzen des Schiffchens in der Flamme des Brenners geschmolzen und das Schiffchen in den leeren Teil der Verbrennungsröhre geschoben. Das Schiffchen wird für einen Augenblick wieder an die Luft gebracht und dann wieder in die Röhre zurück. Dann wird der Stopfen eingesetzt, das Gasleitungsrohr in demselben wird mit dem Gummischlauch verbunden, welcher unmittelbar zu dem Chlorgasometer führt, und der Quetschhahn geöffnet. Ferner wird der Quetschhahn an der Röhre, welche in die Kaliumhydroxydlösung führt, geöffnet, und über das Natrium wird ein rascher Strom von nicht getrocknetem Chlor in entgegengesetzter Richtung wie der voraufgehende Strom geschickt.

Beobachtungen. Wenn das brennende Natrium in das trockene Chlor gebracht wird, verlischt es; es entflammt wieder, wenn es an die Luft kommt, und erlischt abermals beim Zurückschieben in die trockene Chloratmosphäre. Es brennt aber mit grossem Glanze, wenn das feuchte Chlor über das Natrium geschickt wird.

V. Katalyse durch gelöste Elektrolyte.

Stoffe, welche in wässeriger Lösung dissociiert sind, üben verschiedene katalytische Wirkungen aus.

Die wichtigste von diesen ist die auf die hydrolytischen Reaktionen durch Säuren, infolge ihres Gehalts an Wasserstoffion[1]). Diese wird durch einen Versuch, bei welchem Stärke durch Schwefelsäure invertiert wird, demonstriert.

Eine andere Art der katalytischen Bethätigung von Elektrolyten ist die starke Verlangsamung von Vorgängen, bei denen schwache Säuren beteiligt sind, durch ihre Neutralsalze, eine Erscheinung, welche

[1]) Bei dieser Gelegenheit wollen wir eine uns plausibel erscheinende Hypothese mit Bezug auf die Wirkung des Wasserstoffions erwähnen. Dieselbe besteht in der Annahme, dass diese Ionen hydratisiert werden, und dass das von ihnen gebundene Wasser reaktionsfähiger ist als gewöhnliches Wasser; mit anderen Worten: das Wasserstoffion wirkt als Wasserüberträger. Obwohl jetzt zur Annahme dieser (oder irgend einer anderen) Hypothese keine experimentelle Grundlage gegeben werden kann, so zeigt doch der Umstand, dass diese Annahme durchaus zulässig ist, dass thatsächlich nur die Überträgerwirkung eine der reinsten Arten katalytischer Wirkung sein kann.

durch die Ionentheorie und durch das Massenwirkungsgesetz erklärt wird. Ein zur Veranschaulichung dieser Wirkung geeigneter Vorlesungsversuch ist schon eingehend[1]) beschrieben worden.

Eine weitere katalytische Wirkung dieser Art ist der grosse spezifische Einfluss auf Oxydations- und Reduktionsvorgänge gewisser dissociierter Stoffe, besonders solcher, welche selbst oxydier- oder reduzierbar sind. Ein Versuch mit einer derartigen Reaktion ist schon früher[2]) beschrieben worden.

Schliesslich ist eine Wirkungsart von Elektrolyten zu erwähnen, welche sie anscheinend infolge der elektrischen Ladungen der Ionen ausüben, nämlich die Koagulation von kolloidalen Lösungen und von feinen Suspensionen. Obwohl dies im strengeren Sinne keine katalytische Wirkung ist, da nach neueren Beobachtungen[3]) eine kleine Menge des Elektrolyts zersetzt und mit dem Kolloid gefällt wird, so ist doch die bewirkte Fällung im Vergleich zur Menge des dabei verbrauchten Elektrolyts so gross, dass es sich vom praktischen Standpunkte aus rechtfertigt, die Wirkung für eine katalytische anzusehen. Wir haben daher einen Versuch einbegriffen, welcher sowohl die Koagulation von Arsensulfid durch Salze, wie auch die stärkere Wirkung zweiwertiger Kationen im Vergleich zu einwertigen demonstriert.

Versuch 15.

Katalysator: Schwefelsäure.

Katalysierte Reaktion: $(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O = xC_6H_{12}O_6$.

Vorbereitung des Versuchs. In je zwei Probierröhren für Vorlesungszwecke werden 2 ccm Stärke gebracht. In kleinen Messcylindern werden zwei Portionen zu 5 ccm von Fehlingscher Lösung, 25 ccm einer 5%igen Schwefelsäure und die zur Neutralisation dieser Säure hinreichende Menge (9 ccm einer 50%igen Lösung) Kalilauge abgemessen.

Versuch. Zu der einen Stärkeprobe werden 25 ccm Säure, zur anderen 25 ccm Wasser gegeben, und beide werden etwa eine halbe Minute lang gekocht. Die Säurelösung wird mit der Kalilauge neutralisiert. Der Inhalt der beiden Probierröhren wird aufgekocht, zu jeder Probe werden je 5 ccm Fehlingscher Lösung hinzugegeben, und darauf wird der Inhalt wiederum zum Sieden gebracht.

---

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 20 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **36,** 18 (1901).

[3]) Linder und Picton, Journ. Chem. Soc. **67,** 63 (1895). — Whitney und Ober, Diese Zeitschr. **39,** 630 (1901).

Beobachtungen. Bei Zusatz von Fehlingscher Lösung entsteht in der mit Säure erhitzten Probe ein schwerer, roter Niederschlag, während die blaue Farbe der Fehlingschen Lösung in der anderen, nur Stärke und Wasser enthaltenden Probe nicht verändert wird.

Versuch 16.

Katalysator: Baryumchlorid und Natriumchlorid.

Katalysierte Reaktion: As_2S_3 (Kolloid) = As_2S_3 (gefällt).

Vorbereitung des Versuchs. 250 ccm kaltes, destilliertes Wasser werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und dazu wird allmählich (d. h. innerhalb 2—3 Minuten) eine Lösung von 5 g arseniger Säure in 250 ccm Wasser gegeben, indem während dessen Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. Die Lösung wird filtriert, und je 200 ccm werden in zwei Vorlesungsbecher mit Glasstäben zum Umrühren gebracht. Ferner werden 100 ccm einer $^1/_2$-norm. Lösung von Baryumchlorid und ebenso eine solche von Natriumchlorid hergestellt.

Versuch. Zu dem Kolloid in dem einen Becher werden 3 ccm der Baryumchloridlösung unter beständigem Umrühren, zur anderen Portion 25 ccm der Natriumchloridlösung gegeben. Nach etwa einer Minute werden weitere 40 ccm hinzugefügt.

Beobachtungen. In der Lösung, zu der Baryumchlorid gegeben wurde, tritt unmittelbar nach Zusatz der Salzlösungen zum Kolloid Fällung von Arsensulfid ein, und nach etwa 1 Minute setzt sich das gefällte Sulfid zu Boden. In der mit Natriumchlorid versetzten Probe findet keine Veränderung statt; indessen tritt bei Zugabe der zweiten Portion auch Fällung ein.

VI. Katalyse durch Enzyme.

Enzyme sind zusammengesetzte organische Substanzen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, welche mannigfaltige katalytische Wirkungen ausüben. Nach der Natur der Reaktionen, welche durch Enzyme katalysiert werden, können die Enzyme als hydrolysierende, oxydierende, molekülspaltende, synthetisch und als Fällungsmittel wirkende klassifiziert werden. Im folgenden werden Versuche beschrieben, welche die erste, dritte und fünfte dieser verschiedenen Wirkungen veranschaulichen, nämlich die Hydrolyse von Stärke durch Ptyalin, eines Glucosids durch Emulsin, die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Blut und die Fällung von Caseïn durch Lab. Die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd wird durch alle Arten von Enzymen bewirkt und ist daher kein gutes Beispiel für ein spezifisch-molekularspaltendes Enzym.

Ein weit besseres wäre die Zersetzung von Zucker in Alkohol und Kohlendioxyd durch Zymase, das neuerdings entdeckte Enzym, welchem die Wirkung der Hefe zuzuschreiben ist. Indessen ist seine Gewinnung aus den Hefezellen eine einigermassen schwierige Sache[1]). Der Versuch mit Wasserstoffperoxyd ist zum Teil aus dem Grunde hier eingereiht, um den verzögernden Einfluss, welchen Gifte auf die Wirkung von Enzymen haben, zu demonstrieren.

Versuch 17.

Katalysator: Ptyalin.

Katalysierte Reaktion: $(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O = xC_6H_{12}O_6$.

Vorbereitung des Versuchs. In ein Vorlesungsprobierrohr wird so viel Getreidestärke, als dem Raum einer halben Erbse entspricht, gebracht. Ferner werden 25 ccm frischer Speichel und etwas einer einprozentigen Jodlösung vorbereitet. (Eine reichliche Absonderung von Speichel im Munde kann durch Kauen eines Stückes Paraffin bewirkt werden.)

Versuch. Zur Stärke werden 10 ccm Wasser gegeben, und das Gemisch wird zum Sieden erhitzt. Dann werden weitere 10 ccm kaltes Wasser und 2—3 Tropfen Jodlösung hinzugegeben, darauf die 25 ccm Speichel. Wenn die Lösung entfärbt ist, werden noch einige Tropfen Jodlösung zugegeben.

Beobachtungen. Die Stärkelösung nimmt bei Zusatz von Jod eine tiefblaue Farbe an, welche fast unmittelbar verschwindet, wenn der Speichel zugegeben wird. Auch bei Zusatz der zweiten Portion Jodlösung tritt sie nicht wieder auf.

Versuch 18.

Katalysator: Emulsin.

Katalysierte Reaktion:

$$C_6H_4{<}{OC_6H_{11}O_5 \atop CH_2OH} + H_2O = C_6H_4{<}{OH \atop CH_2OH} + C_6H_{12}O_6.$$

Vorbereitung des Versuchs. 10 ccm gepulvertes Salicin werden in 75 ccm Wasser gelöst, und die Lösung wird auf zwei Probierrohre für Vorlesungszwecke verteilt. $^1/_4$ g Emulsin wird in einem Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben, mit 20 ccm warmem Wasser behandelt, einige Stunden stehen gelassen und dann filtriert. Je eine Hälfte der Emulsinlösung wird in ein kleines Probierrohr gegossen. Ferner werden zwei Portionen zu 5 ccm Fehlingscher Lösung abgemessen.

---

[1]) Siehe Effront, Les Enzymes et leurs applications.

Versuch. Zu einer der Portionen Salicinlösung wird die eine Hälfte der Emulsinlösung gegeben, das Gemisch wird schwach (nicht über 50°) erwärmt und etwas länger als eine Minute stehen gelassen. Inzwischen wird der Rest der Emulsinlösung eine halbe Minute lang gekocht, zur anderen Hälfte der Salicinlösung gegeben und das Gemisch zum Sieden gebracht. Dann wird die andere Röhre mit Salicin und Emulsin zum Sieden erhitzt; zu jeder Probe werden 5 ccm Fehlingscher Lösung gegeben und abermals gekocht.

Beobachtungen. In der Lösung, zu welcher das durch Kochen zerstörte Emulsin gegeben wird, tritt kaum irgend eine Veränderung ein, dagegen findet in der anderen Probe, welche mit dem nicht zum Sieden erhitzten Emulsin behandelt wird, Entfärbung und Bildung eines roten Niederschlages statt.

Versuch 19.

Katalysator: Blut, und Blut + Kaliumcyanid.

Katalysierte Reaktion: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$.

Vorbereitung des Versuchs. In zwei Probierröhren werden je 25 ccm Wasserstoffperoxyd gebracht. Ferner werden 2 ccm gesättigte Kaliumcyanidlösung, etwas frisches Blut und ein medizinisches Tropfglas vorbereitet.

Versuch. Zur einen Probe Wasserstoffperoxyd werden fünf oder sechs Tropfen von der Kaliumcyanidlösung gegeben und darauf zu jeder Probe vier oder fünf Tropfen Blut.

Beobachtungen. Ein sehr lebhaftes Aufbrausen und reichliches Schäumen findet in der Probe statt, welche mit Blut allein vermischt wird, während in der anderen, zu welcher das Kaliumcyanid gegeben wird, nur eine geringfügige Einwirkung stattfindet.

Versuch 20.

Katalysator: Lab.

Katalysierte Reaktion: Caseïn (Kolloid) = Caseïn (gefällt).

Vorbereitung des Versuchs. 200 ccm entrahmte Milch werden in einen Vorlesungsbecher gebracht, und etwas flüssiges Lab wird zurecht gestellt.

Versuch. Zur Milch werden 30 ccm Lab gegeben und umgerührt.

Beobachtung. Es findet fast unmittelbar darauf Koagulieren der Milch statt.

VII. Katalyse durch anorganische Kolloide.

Versuch 21.

Katalysator: Kolloidales Platin, und kolloidales Platin + Kaliumcyanid oder Jod.

Katalysierte Reaktion: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$.

Vorbereitung des Versuchs. Nach den Angaben von Bredig[1]) wird etwas kolloidale Platinlösung hergestellt. In zwei Probierröhren werden je 25 ccm Wasserstoffperoxyd gebracht, welches mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht wird. Ferner werden 2 ccm gesättigte Kaliumcyanidlösung, 2 ccm einer 5%igen Jodlösung in Kaliumjodid, zwei Messcylinder zu 10 ccm und ein medizinisches Tropfglas zurecht gestellt.

Versuch. Von der kolloidalen Platinlösung werden zwei Portionen zu 10 ccm abgemessen, und zur einen Probe werden etwa fünf Tropfen der Kaliumcyanidlösung gegeben. Jede dieser Lösungen wird in je ein Rohr mit Wasserstoffperoxyd gegossen. Wenn ein lebhaftes Aufbrausen in der Lösung, welche kein Cyanid enthält, einsetzt, werden etwa fünf Tropfen Jodlösung dazu gegeben.

Beobachtungen. Wenn das Wasserstoffperoxyd etwa eine Minute lang mit der kolloidalen Platinlösung steht, findet lebhaftes Aufbrausen in der Lösung statt, welche kein Kaliumcyanid enthält, während in der Lösung, welche mit Kaliumcyanid versetzt wurde, keine nennenswerte Entwickelung von Gas eintritt. Unmittelbar nach Zusatz von Jod zur schäumenden Probe lässt die Reaktion nach, und innerhalb einiger Sekunden hört die Entwickelung von Sauerstoff fast ganz auf.

---

[1]) Diese Zeitschr. **31,** 271 (1900); **37,** 2 (1901).

Mass. Institute of Technology, Boston, März 1902.

Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen und über eine Formel für die latenten Verdampfungswärmen[1]).

Von

Alexander Findlay.

1. Berechnung von Löslichkeiten.

Vor einigen Jahren wurde von Ramsay und Young[2]) gezeigt, dass für ein beliebiges Paar nahe verwandter Stoffe das Verhältnis der absoluten Temperaturen, die gleichen Dampfdrucken entsprechen, konstant ist, d. h. dass die Gleichung besteht:

$$T_1/T_1' = T_2/T_2'.$$

In dem Falle, dass die Stoffe nicht nahe verwandt sind, wurde allgemein gezeigt, dass die Beziehung zwischen den absoluten Temperaturen, bei denen zwei Stoffe den gleichen Dampfdruck haben, mit grosser Annäherung durch die Gleichung ausgedrückt werden konnte:

$$R = R' + c(t' - t);$$

hierin ist R das Verhältnis der absoluten Temperaturen T/T' oder T'/T, bei welchen die beiden Stoffe einen bestimmten Dampfdruck haben; c ist eine Konstante, welche Null oder eine kleine positive oder negative Zahl sein kann; t' und t sind die Temperaturen, welche diesen beiden Dampfdrucken entsprechen, in Bezug auf einen der Stoffe. Da nun die Veränderlichkeit des Verhältnisses R sich praktisch als eine lineare Funktion der Temperatur herausstellte, so kann man die obige Beziehung auch durch die folgende Gleichung wiedergeben:

$$T/T' = a + bT.$$

In dieser Gleichung ist a von der Grössenordnung 1 und b von der Ordnung 0·001 bis 0·0001, und es ist $-b$ gleich $+c$ der vorigen Glei-

[1]) Mitteilung an die Royal Society, übersetzt von E. Brauer.

[2]) Phil. Mag. **21**, 33 (1886).

chung. Es wurde von Ramsay und Young ferner gezeigt, dass mittels der obigen Gleichung, falls die Dampfdruckkurve eines Stoffes bekannt ist, die Dampfdruckkurve irgend eines anderen Stoffes aus den Dampfdruckwerten desselben für zwei beliebige Temperaturen berechnet werden kann. Diese Beziehung wurde von Ramsay und Young an 23 Stoffpaaren ausgeführt und für stichhaltig bis zum kritischen Drucke hinauf befunden[1]).

Der Genauigkeitsgrad, mit welchem die Methode benutzt werden kann, wird durch Tabelle 1 dargelegt, die ich aus der oben erwähnten Arbeit von Ramsay und Young entnehme.

Tabelle 1.

Berechnung der Dampfdrucke von Schwefelkohlenstoff aus den Dampfdrucken des Wassers. $c = 0{\cdot}0006568$.

Druck in mm	Absolute Temp. vom Wasser	Verhältnis der absol. Temp. von CS_2 zu denen von H_2O	Geglättete Verhältnisse	Berechnete abs. Temp. von CS_2	Beobachtete abs. Temp. von CS_2
50	311·3°	0·8161	0·8160	254·0°	254·05°
100	324·7	0·8245	0·8242	267·6	267·7
150	333·1	0·8301	0·8296	276·3	276·5
200	339·6	0·8339	0·8338	283·2	283·2
300	348·9	0·8403	0·8400	293·1	293·2
400	356·0	0·8448	0·8449	300·8	300·75
500	361·7	0·8485	0·8483	306·8	306·9
600	366·5	0·8517	0·8519	312·2	312·15
700	370·7	0·8545	0·8545	316·8	316·75
800	374·45	0·8567	0·8571	320·9	320·8
900	377·8	0·8589	0·8590	324·5	324·5
1000	380·85	0·8612	0·8611	327·95	328·0
1500	393·2	0·8695	0·8692	341·8	341·9
2000	402·5	0·8753	0·8757	352·5	352·3
3000	416·5	0·8852	0·8850	368·6	368·7
5000	435·85	0·8987	0·8978	391·3	391·7

Auf Veranlassung von Professor Ramsay nahm ich eine Untersuchung darüber auf, ob eine ähnliche Methode für die Berechnung von Löslichkeiten erhalten werden könnte; und ich habe nun gefunden, dass eine analoge Gleichung, wie die von Ramsay und Young, die absoluten Temperaturen in Beziehung setzt, bei welchen zwei Stoffe gleiche Löslichkeiten haben, dass also die Gleichung:

$$R = R' + c(t' - t)$$

mit Bezug auf die Löslichkeiten irgendzweier Stoffe gültig ist. In dieser Gleichung bedeuten R und R' jetzt die Verhältnisse der Temperaturen,

[1]) Auf diese Weise wurden von Ramsay und Travers die Dampfdrucke von Argon, Krypton und Xenon berechnet (Phil. Trans. **197**, 47. 1901).

bei welchen die Stoffe gleiche Löslichkeiten haben; c ist eine Konstante, die vielleicht den Wert 0 haben kann, die aber in allen von mir geprüften Fällen einen kleinen positiven oder negativen Wert annahm; t' und t sind die Temperaturen, bei welchen einer der beiden Stoffe die zwei fraglichen Löslichkeitswerte besitzt. Die Gleichung gilt, einerlei ob die Stoffe ionisiert oder nichtionisiert sind, und ob ihre Lösungswärme positiv oder negativ ist.

Es kann also zur Berechnung der Löslichkeiten eine Methode Platz greifen, die in allen Punkten analog derjenigen ist, welche von Ramsay und Young[1]) zur Berechnung der Dampfdrucke benutzt wurde. Um die Löslichkeit irgend eines Stoffes B mittels der bekannten Werte der Löslichkeit eines anderen Stoffes A zu berechnen, verfährt man folgendermassen. Es wird die Löslichkeit von B bei irgendzwei absoluten Temperaturen T_1' und T_2' bestimmt. Indem man diese Temperaturen in die Temperaturen T_1 und T_2 dividiert, bei welchen A dieselbe Löslichkeit hat, bekommt man die Verhältniszahlen T_1 / T_1' und T_2 / T_2'. Diese Verhältniszahlen werden nun als Abscissen und die entsprechenden Temperaturen des Stoffes A als Ordinaten aufgetragen, und durch die zwei so erhaltenen Punkte wird eine gerade Linie gezogen. Von dieser Linie können dann andere Verhältniszahlen und die entsprechenden absoluten Temperaturen des Stoffes A abgelesen werden. Durch Dividieren der absoluten Temperatur T des Stoffes A durch den entsprechenden Wert des Temperaturenverhältnisses wird die Temperatur T' erhalten, bei welcher die Löslichkeit von B gleich der von A bei der Temperatur T ist. In dieser Weise können auf Grund einer Reihe bekannter Löslichkeiten von A die Löslichkeiten von B berechnet werden.

Ich habe diese Methode auf eine grosse Anzahl Stoffe verschiedenen Charakters und verschiedener Löslichkeit angewendet und in allen Fällen eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen den so berechneten und den experimentell bestimmten Werten gefunden. Dies geht klar aus den Tabellen 2—5 hervor.

In diesen, den folgenden Tabellen sind die Löslichkeiten in Molen des Stoffes auf 100 Mole Lösungsmittel (Wasser) bezogen. Was die Zahlenwerte angeht, so wurden für die Löslichkeiten von Zinkchlorid und -bromid und von Kadmiumbromid die von R. Dietz[2]) erhaltenen Werte benutzt; die Löslichkeiten von Kaliumchlorid und -bromid sind

[1]) Loc. cit.

[2]) Wissenschaftl. Abhandl. der Physikalisch-technischen Reichsanstalt und Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 90 (1899).

durch de Coppet[1]) bestimmt worden, die von Kaliumnitrat durch Andreä[2]) und diejenigen der Oxybenzoësäuren durch Walker und Wood[3]). Die Werte von R, des Verhältnisses T/T', sind mittels der mit Sternchen versehenen Temperaturen gekennzeichnet.

Tabelle 2.

$ZnBr_2$ und $ZnCl_2.H_2O$.

$c = 0{\cdot}00316$.

Löslichkeit beobachtet	Löslichkeit von 2 berechnet	Absolute Temp. für 1 beobachtet	Absolute Temp. für 2 beobachtet	Absolute Temp. für 2 berechnet	Verhältnis der Temperaturen
46·9	47·2	308·0°	283·2°	283·6°	1·086
47·4	—	313·0*	283·9*	—	1·102
48·0	48·0	319·2	284·5	284·4	1·122
49·5	49·5	333·0	285·7	285·7	1·165
50·0	—	338·0*	286·2*	—	1·181
51·5	51·2	352·0	287·6	287·3	1·225
52·5	51·8	360·7	288·4	287·8	1·253
53·8	52·9	372·5	289·4	288·7	1·290

Wie aus dieser Tabelle ersehen werden kann, ändert sich die Löslichkeit von Zinkbromid viel weniger rasch mit der Temperatur als diejenige des Zinkchlorids. Da die Löslichkeitskurve des Zinkchlorids steiler verläuft, ergiebt ein verhältnismässig kleiner Fehler in der Temperatur einen relativ grossen Fehler in dem berechneten Löslichkeitswerte. Trotzdem ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten der Löslichkeit sehr befriedigend. Die gute Übereinstimmung, die sich bei den Salzen der Tabelle 4 herausgestellt hat, ist von besonderem Interesse wegen der Thatsache, dass die beiden Stoffe in sehr verschiedenem Grade ionisiert sind.

Tabelle 3.

KBr und KCl.

$c = -0{\cdot}0001488$.

Löslichkeit beobachtet	Löslichkeit von 2 berechnet	Absolute Temp. für 1 beobachtet	Absolute Temp. für 2 beobachtet	Absolute Temp. für 2 berechnet	Verhältnis der Temperaturen
7·0	6·9	259·5°	277·2°	276·9°	0·9370
8·0	—	272·6*	291·5*	—	0·9351
9·0	9·1	285·5	305·5	305·9	0·9331
10·0	10·0	297·8	319·7	319·7	0·9313
11·0	10·9	310·5	334·1	334·0	0·9294
12·0	—	323·0*	348·2*	—	0·9276
13·0	12·9	335·5	362·5	362·4	0·9257
14·0	13·85	347·7	377·1	376·2	0·9239

[1]) Ann. de Chim. (5) **30**, **414**. [2]) Journ. f. prakt. Chemie **137**, **474**.
[3]) Trans. Chem. Society **78**, 618 (1898).

Tabelle 4.

$CdBr_2.4H_2O$ und KNO_3.

$c = 0{\cdot}00148$.

Löslichkeit beobachtet	Löslichkeit von 2 berechnet	Absolute Temp. für 1 beobachtet	Absolute Temp. für 2 beobachtet	Absolute Temp. für 2 berechnet	Verhältnis der Temperaturen
4·2	4·0	274·0°	289·5°	288·6°	0·9494
4·6	—	278·0*	291·4*	—	0·9553
5·8	6·0	288·0	296·0	296·8	0·9701
6·6	6·87	293·0	298·7	299·7	0·9775
7·6	7·8	298·0	302·0	302·5	0·9849
8·7	—	303·0*	305·3*	—	0·9924
10·0	9·61	308·0	309·3	308·0	0·9998
11·4	10·60	313·0	313·0	310·8	1·007

Tabelle 5.

m- und *p*-Oxybenzoësäure.

$c = 0{\cdot}00104$.

0·088	0·0868	286·8°	300·0°	300·7°	0·9537
0·096	0·0976	288·7	301·7	302·1	0·9556
0·108	—	291·5*	304·1*	—	0·9586
0·116	0·114	293·2	305·6	305·3	0·9603
0·124	0·124	295·1	306·6	306·6	0·9623
0·136	0·1396	297·5	308·0	308·3	0·9648
0·148	0·1528	299·5	309·2	309·7	0·9669
0·172	0·1756	303·1	311·8	312·2	0·9706
0·190	—	305·0*	313·6*	—	0·9726
0·210	0·202	307·0	316·0	315·0	0·9746
0·220	0·206	307·9	317·1	315·6	0·9756
0·240	0·2156	309·8	318·9	316·9	0·9775

Die angeführten Beispiele sind nur wenige von den Fällen, für die ich die Gültigkeit der oben aufgestellten Beziehung geprüft habe, und wie man sehen kann, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch ganz befriedigend. Eine gleich gute Übereinstimmung fand sich auch in den anderen Fällen, welche ich daraufhin geprüft habe. Aus der grossen Zahl der Fälle, die ich studiert habe, geht hervor, dass die oben angegebene Methode für die Berechnung von Löslichkeiten mit engem Anschluss an die Wahrheit benutzt werden kann. Über das Gebiet der Temperaturen und Löslichkeiten, für welche die Beziehung volle Gültigkeit hat, können noch keine bestimmten Angaben gemacht werden. In fast allen Fällen wurde die Prüfung der Beziehung über das ganze Gebiet brauchbarer Daten erstreckt, d. h. auf das Temperaturengebiet, innerhalb dessen zwei zu vergleichende Stoffe gleiche Löslichkeiten hatten. Einige Abweichungen sind zweifellos Ungenauigkeiten bei den Löslichkeitsbestimmungen und Fehlern beim Ziehen der Kurven und beim Entnehmen der Werte aus ihnen zuzuschreiben.

2. Berechnung von Gleichgewichtskonstanten.

Weiterhin kann die Formel von Ramsay und Young nicht nur, wie schon gezeigt worden ist, auf die Berechnung von Dampfdrucken und Löslichkeiten angewandt werden, sondern man kann sie auch zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen benutzen. In diesem Falle bedeuten R und R' das Verhältnis der absoluten Temperaturen, bei denen die Werte der Gleichgewichtskonstanten zweier Reaktionen gleich sind. Wenn man demnach also die Temperaturkurve der Gleichgewichtskonstanten von einer Reaktion kennt, ist es möglich, die Temperaturkurve der Gleichgewichtskonstanten einer anderen Reaktion zu berechnen, indem man den Wert dieser Konstanten bei zwei Temperaturen bestimmt. Dies wird durch die Zahlen der Tabelle **6** bewiesen. Die beiden Reaktionen, welche verglichen werden, werden durch die Gleichungen dargestellt:

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$ [1]

und: $$2\,CH_3.CO.CH_3 \rightleftarrows CH_3.COCH_2.C(CH_3)_2OH$$ [2],

zwei Reaktionen also, die von höchst verschiedenem Charakter sind. Da die Werte der Gleichgewichtskonstanten dieser beiden Reaktionen nicht bei einer genügenden Anzahl von passenden Temperaturen für den vorliegenden Zweck bestimmt worden waren, so mussten die Konstanten für andere Temperaturen berechnet werden. Im Falle der Jodwasserstoffsäure wurde die Konstante für die Temperaturen 520°, 530°, 540°, 555° und 560° mittels der von Bodenstein[3]) gegebenen Formel:

$$\log_e K = \frac{90{\cdot}48}{T} - 1{\cdot}5959 \log_e T + 0{\cdot}0055454\ T + 2{\cdot}6981$$

berechnet zu:

t	= 500°	530°	540°	550°	560°
K	= 0·02563	0·02658	0·02759	0·02864	0·02974

Im Falle der Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol, wo die Gleichgewichtskonstante nur bei zwei Temperaturen, nämlich 0° und 25·2°, bestimmt worden war, wurden die Werte der Konstanten für 10°, 40°, 60°, 80° und 100° mit Hilfe der integrierten Form der van't Hoffschen Gleichung:

$$\log_e K_1 - \log_e K_2 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

berechnet, wobei der Wert von q, der Reaktionswärme, als konstant

[1]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **29**, 295 (1899).

[2]) Koelichen, Diese Zeitschr. **33**, 129 (1900).

[3]) Loc. cit.

angesehen und mit — 77·4 mittlere Kalorien[1]) eingesetzt wurde; *R* ist die Gaskonstante. Der dadurch hineingebrachte Fehler kann kaum sehr gross sein.

Tabelle 6.

Gleichgewichts-konstante	Gleichgewichts-konstante für 2 berechnet	Absolute Temp. für 1 beobachtet	Absolute Temp für 2 beobachtet	Absolute Temp. für 2 berechnet $c = 0{\cdot}0114$	Verhältnis der Temperaturen
0·0266	0·0265	805·2°	379·0°	380·4°	2·1162
0·0270	—	809·5*	374·0*	—	2·1614
0·0275	0·0275	814·0	368·0	367·5	2·2148
0·0280	—	818·0*	362·0*	—	2·2596
0·0285	0·0283	821·5	356·0	357·3	2·2988
0·0290	0·0285	826·0	350·0	351·6	2·3492
0·0295	0·0292	829·0	344·0	347·9	2·3828

Wie man aus diesen Zahlen sehen kann, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten der Gleichgewichtskonstanten ausserordentlich gut, besonders wenn man bedenkt, wie verschieden die beiden Reaktionen ihrem Charakter nach sind, und ferner, dass in dem einen Falle die Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur wächst, im anderen Falle abnimmt.

Es ist dies soweit der einzige Fall, in welchem ich die Anwendung der Formel: $R = R' + c(t' - t)$ auf die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten prüfen konnte. Jedoch in anbetracht der Analogie, welche zwischen der Änderung des Dampfdruckes, der Löslichkeit und der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur besteht, kann man zuversichtlich erwarten, dass, wenn andere Fälle geprüft werden, die Beziehung sich bestätigen wird.

Wegen der praktischen Wichtigkeit dieser Beziehung habe ich es für gut befunden, sie in dieser vorläufigen Bemerkung in der vorliegenden empirischen Form zu veröffentlichen. Ich hoffe jedoch, später die Frage im einzelnen an der Hand einer grösseren Anzahl von Beispielen zu besprechen, und ferner den Gegenstand auch vom theoretischen Standpunkte aus zu prüfen. Doch mag hier schon bemerkt werden, dass die ganze Arbeit auf die von van't Hoff gegebene Form der thermodynamischen Gleichung basiert worden ist:

$$\frac{d \log_e x}{dt} = \frac{Q}{RT^2},$$

einer Gleichung, welche sofort die Analogien zeigt, die zwischen Dampfdrucken, Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen bestehen.

[1]) Koelichen, loc. cit.

3. Eine empirische Formel für die latente Verdampfungswärme.

Im Verlaufe der gegenwärtigen Arbeit wurde ich durch eine von W. C. Unwin[1]) vor einigen Jahren veröffentlichte Überlegung, die Druck, Temperatur und Volum gesättigter Dämpfe verknüpfte, auf eine Formel geführt, mittels deren aus der latenten Verdampfungswärme eines Stoffes der Wert der latenten Verdampfungswärme eines anderen Stoffes berechnet werden kann. Ist L_1 die bekannte Verdampfungswärme bei der absoluten Temperatur T_1 für den ersten Stoff und L_2 die latente Verdampfungswärme des zweiten Stoffes bei der Temperatur T_2, bei welcher der Dampfdruck des zweiten Stoffes gleich ist dem des ersten Stoffes bei der Temperatur T_1, dann ist:

$$L_1 = L_2 T_2^x,$$

worin x eine Konstante ist. Eine Formel, die mit grösserer Genauigkeit abgeleitet ist, die aber zwei Konstanten enthält, lautet:

$$L_1 / L_2 = T_1^{x_1} / T_2^{x_2}.$$

In einigen Fällen giebt die letztere Formel etwas bessere Werte als die erstere, doch kann für die meisten Zwecke die einfachere Formel angewandt werden. Nach diesen Formeln kann man bequem Verdampfungswärmen bei nicht zu hohen Temperaturen berechnen; sie versagen in einigen Fällen bei Drucken von über 10000 mm, obgleich sie in anderen Fällen wieder auch bei Drucken von über 20000 mm gültig sind.

In Tabelle 7 und 8 sind einige von den Ergebnissen angegeben, die mit der einfachen Formel erhalten wurden.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten der Verdampfungswärme sehr gut. In einigen von mir geprüften Fällen jedoch, z. B. beim Benzol und Hexan, ist die Übereinstimmung nicht ganz so gut.

Tabelle 7.

Benzol und Methylacetat.

$x = -0{\cdot}008847$.

Druck in mm	Absolute Temp. von Benzol	Absolute Temp. von Methylacetat	Verdampfungswärme von Benzol	Verdampfungswärme von Methylacetat	
				Gefunden	Berechnet
1335	373°	347·3°	92·06 Kal.	96·95 Kal.	—
4335	423	390·9	81·01	83·51	85·40 Kal.
10650	473	433·4	69·14	70·95	72·95
22182	523	475·0	49·71	52·28	52·49

[1]) Phil. Mag. **21**, 299 (1886).

Tabelle 8.
Benzol und Äthylalkohol.
$x = -0{\cdot}1297$.

Druck in mm	Absolute Temp. von Benzol	Absolute Temp. vom Äthylalkohol	Verdampfungswärme von Benzol	Verdampfungswärme von Äthylalkohol	
				Gefunden	Berechnet
26·54	273°	285·0°	106·17 Kal.	221·0 Kal.	—
268·3	323	227·4	99·72	214·96	211·3 Kal.
1335	373	266·4	92·06	200·2	198·0
4335	423	403·3	81·01	177·5	176·4
10650	473	438·5	69·14	152·7	152·2
22182	523	473·2	49·71	116·6	110·5

Die Werte der latenten Verdampfungswärmen von Benzol, Methylacetat und Äthylalkohol, die in der 4. und 5 Kolumne der Tabellen 7 und 8 stehen, wurden mittels der thermodynamischen Formel:

$$\frac{L}{s_1 - s} = \frac{T}{J} \cdot \frac{dp}{dt}$$

berechnet, und dazu wurden die Daten von Ramsay und Young[1]) für Äthylalkohol, von Young[2]) für Benzol, und von Young und Thomas[3]) für Methylacetat benutzt.

Es ist wahrscheinlich, dass, in einigen Fällen wenigstens, eine der oben gegebenen Formeln zur Berechnung von Lösungs- und Reaktionswärmen dienen kann, aber augenblicklich sind die zur Prüfung nötigen Daten nicht zugänglich.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass mittels der Gleichung $R = R' + c(t' - t)$ (siehe Seite 28) Dampfdrucke (Ramsay und Young), Löslichkeiten und die Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen berechnet werden können.

2. Es kann die latente Verdampfungswärme eines Stoffes aus der latenten Verdampfungswärme eines anderen Stoffes innerhalb gewisser Grenzen mit Hilfe der Formel:

$$L_1 = L_2 T_2^x$$

berechnet werden.

Herrn Professor Ramsay gebührt mein Dank für den Rat, den er mir während der Fortführung der gegenwärtigen Arbeit hat zu teil werden lassen.

[1]) Phil. Mag. 1886, Teil I, 71. [2]) Trans. Chem. Soc. **59**, 134 (1891).
[3]) Trans. Chem. Soc. **63**, 1210 (1893).

Katalyse des Hydrazins.

Von

S. Tanatar.

(Mit 1 Figur im Text.)

In einer vorgehenden Mitteilung[1]) habe ich angegeben, dass Hydrazinsulfat in heisser wässeriger Lösung mittels Platin in der Richtung $3 N_2H_4 = 4 NH_3 + N_2$ katalysiert wird. Anders verläuft die katalytische Zersetzung des freien Hydrazins.

3—5 g Hydrazinsulfat in heisser Lösung zersetze ich mit Barythydrat, so dass ein möglichst kleiner Überschuss an Baryt in der Lösung bleibt. Nach Absaugen und Waschen des Niederschlags verdünne ich das Filtrat auf 250 ccm. Diese Lösung wird in einer Wurtzschen Flasche auf dem Wasserbade erwärmt und nötigenfalls wird noch etwas Wasser zugesetzt, damit die Lösung die Flasche bis zum Halse füllt. Dann werden 0·2—0·3 g Platin zugesetzt und das sich entwickelnde Gas in dem bereit gehaltenen Messcylinder über Wasser gesammelt. Die Gasentwickelung beginnt sogleich und geht anfangs rasch und dann immer langsamer. Nach 6—7 Stunden ist sie so langsam, dass in einer Stunde kaum 10 ccm Gas sich ansammeln. Um alles Hydrazin bis auf Spuren zu zersetzen, ist es nötig, länger als 24 Stunden zu erwärmen. Nach 7—10 Stunden unterbrach ich gewöhnlich die Operation und untersuchte die Zersetzungsprodukte. Schon das Volum des angesammelten Gases zeigt deutlich, dass die Zersetzung nicht in derselben Weise erfolgt, wie die Zersetzung des Hydrazinsalzes. Während bei der Zersetzung in jener Richtung aus je einem Gramme Hydrazinsulfat 57·4 ccm Stickstoff frei werden sollten, ergaben 3 g Hydrazinsulfat in diesem Falle 450 ccm Gas und 5 g Hydrazinsulfat 750 ccm. In beiden Fällen war nach Unterbrechung der Zersetzung in der Lösung noch 0·27 und 0·35 g Hydrazin (als Sulfat berechnet) vorhanden[2]). Die angegebenen Volume verstehen sich nach Anbringen der nötigen Korrekturen für

---

[1]) Diese Zeitschr. **40**. 475 (1902).

[2]) Titriert mit Chamäleon, dessen Titer mit gewogenem Hydrazinsulfat bestimmt war. Es ist dabei gleichgültig, wie Chamäleon auf Hydrazin einwirkt.

Temperatur, Barometerstand und Wasserdampftension. Ausserdem werden vom abgelesenen Gasvolum zuerst 9 ccm abgezogen, weil zwei blinde Versuche mit Wasser allein, möglichst genau bei denselben Bedingungen, gezeigt haben, dass bei meiner Art zu verfahren nach Einbringen des Platins und bei einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade 9 ccm Luft aus der Flasche verdrängt werden. Teils rührt diese Luft aus dem Platin, teils wird sie aus der Flasche verdrängt infolge der Ausdehnung und Vermehrung der Wasserdampftension. Ich habe diese Versuche ausgeführt, um zu sehen, inwiefern der Gehalt des Platins an absorbierter Luft die erhaltenen Gasmengen beeinflusst. Die Korrektur selbst ist nicht sehr genau, weil bei Versuchen mit Hydrazin noch Ammoniakdampftension hinzutritt.

Das gesammelte Gas enthält kein Stickoxydul, keine Kohlensäure und kein Kohlenoxyd, wird nicht absorbiert von konzentrierter Schwefelsäure. Bromwasser wirkt darauf gar nicht ein. Mit Sauerstoff gemischt, verpufft es im Eudiometer.

v. Gas	v. Gas + O_2	v nach Verpuffung	$\%\ H_2$
33 ccm	49·5	24	51·51
34	53	27	50·94
30	44	21	51·06
39	59	29·5	50·41
27	41	21	49·60

In vielen Versuchen wurde noch bewiesen, dass nur $^1/_3$ der Volumverminderung nach der Verpuffung vom Verschwinden des Sauerstoffs herrührt. Ich habe berechnet, wieviel Sauerstoff noch frei bleiben muss, den Sauerstoff wiederum eudiometrisch bestimmt und die Resultate mit der Rechnung verglichen.

Das Gas enthält also 50 % Wasserstoff[1]). Die andere Hälfte des Gases ist Stickstoff. Es war aber nicht ausgeschlossen, dass es nicht ein Gemisch von gleichen Raumteilen freien Stickstoffs und Wasserstoffs ist, sondern die gasförmige Verbindung NH, weil bei der Verbrennung einer solchen Verbindung die Volumverhältnisse von den gefundenen nicht verschieden sind. Das Verhalten des Gases gegen obengenannte Reagenzien spricht wohl gegen die Annahme einer Stickstoffwasserstoffverbindung. Dennoch versuchte ich, die Trennung des Gasgemisches in die Komponenten auszuführen. Dazu benutzte ich das verschiedene Diffusionsvermögen dieser Gase. Ich konstruierte den bei-

[1]) Es ist bekannt, dass bei Verbrennung des Wasserstoffs im überschüssigen Sauerstoff der beigemengte Stickstoff sich ebenfalls teils oxydiert. Daher fällt der Gehalt des Wasserstoffs im Gase um so höher aus, je mehr Sauerstoff genommen wird.

gezeichneten kleinen Apparat, verdrängte die Luft im äusseren und inneren Cylinder mit Kohlensäure, liess dann durch den inneren Cylinder einen langsamen Strom von Kohlensäure hindurchgehen, während durch den äusseren Cylinder das geprüfte Gasgemisch geleitet wurde. Das Gas aus dem inneren Cylinder wurde im Gasometer gesammelt, von Kohlensäure befreit und analysiert:

v. Gas	*v*. Gas + Luft	*v* nach Verpuffung	$^0/_0$ H_2
14 ccm	45	30	71·42
31	89	54	75·22

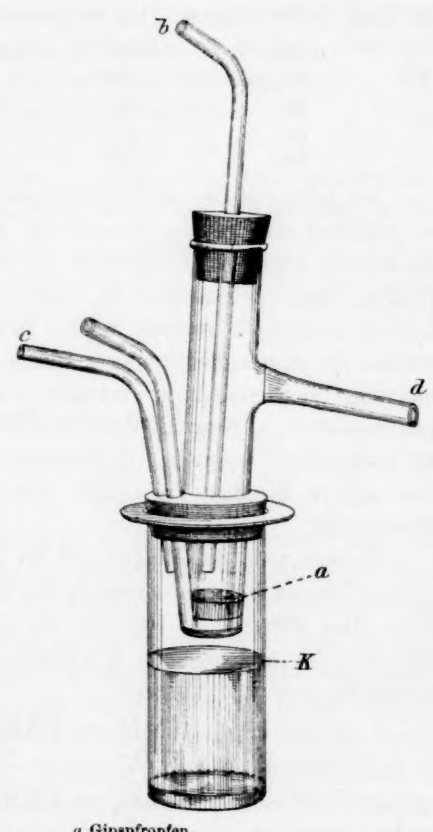
Es waren 450 ccm Gas von 50 $^0/_0$ Gehalt an Wasserstoff der Diffusion unterworfen und 90 ccm Gas mit dem Gehalte von 71·5 bis 75 $^0/_0$ Wasserstoff erhalten worden.

Freies Hydrazin in heisser wässeriger Lösung zersetzt sich also in Gegenwart des Platins in der Richtung:

$$2\,N_2H_4 = 2\,NH_3 + N_2 + H_2.$$

Das Volum des entwickelten Gases nebst dem augenscheinlichen Auftreten des Ammoniaks als Zersetzungsprodukt sprechen für die geschriebene Gleichung.

Vielleicht zersetzt sich ein geringer Teil des Hydrazins auch in saurer Lösung in dieser Richtung, aber ich konnte das Auftreten des Wasserstoffs in dem Falle nicht konstatieren. Ich unterwarf im oben beschriebenen Apparate das bei dieser Katalyse auftretende Gas der Diffusion, wobei nach zweimaliger Diffusion aus 350 ccm Gas 30 ccm diffundiertes Gas erhalten worden waren, das aber mit Sauerstoff im Eudiometer nicht reagierte. Es kann also der bei dieser Katalyse auftretende Stickstoff nicht mehr als 1 $^0/_0$ Wasserstoff enthalten.



a Gipspfropfen,
durch *b* kommt CO_2.
c das Gasgemisch,
d führt zum Gasometer,
K ist der Cylinder mit Quecksilber beschickt.

In Gegenwart von Natronhydrat geht die katalytische Zersetzung des Hydrazins in der dritten Richtung:

$$3\,N_2H_4 = 2\,NH_3 + 2\,N_2 + 3\,H_2.$$

Zu der aus 3 g Hydrazinsulfat erhaltenen wässerigen Lösung des freien Hydrazins wurden 7—9 g festes Natronhydrat zugesetzt und wie üblich katalysiert. Das Volum des aufgesammelten Gases beträgt viel mehr als bei der Katalyse ohne Natronhydrat, nämlich je nach der Dauer der Operation 775—820 ccm, weil auch in diesem Falle die Zersetzung zuletzt sehr langsam erfolgt, und ich die Zersetzung nicht bis zu Ende geführt habe. Das aufgesammelte Gas zeigte bei der Analyse:

v. Gas	v. Gas + O_2	v nach Verpuffung	% H_2
35 ccm	55·5	24·2	59·60
35	59	27	60·91
30	47	20	60·0
28·5	47·5	21·5	60·77

Ich habe das Gas auch fraktioniert aufgefangen und gefunden, dass es während der ganzen Zersetzung gleichmässig zusammengesetzt ist. Es könnte noch der Überschuss an Wasserstoff in diesem Falle daher rühren, dass auch Ammoniak durch Platin in Gegenwart von Natronhydrat katalytisch zersetzt wird. Der Versuch zeigte aber, dass Ammoniak bei diesen Bedingungen sich nicht zersetzt. Um die Bedingungen möglichst vergleichbar zu machen, habe ich schwefelsaures Ammoniak genommen (5 g), Natronhydrat im Überschuss zugesetzt und mit Platin zu katalysieren versucht. Es sammelte sich in drei Stunden nicht mehr Gas als in blinden Versuchen dieser Art. Das Gas enthielt keinen Wasserstoff.

Es war noch die Möglichkeit, zu prüfen, ob Hydrazin in stark alkalischer Lösung nicht geradezu in die Komponenten — $N_2 + 2\,H_2$ — zerfällt. Das müsste ein Gas mit ca. 66% Wasserstoff ergeben. Wenn aber bei der angegebenen Konzentration von Alkali zufällig die Reaktionen in zwei Richtungen:

$$\begin{array}{lrcl} 1. & 2\,N_2H_4 & = & 2\,NH_3 + N_2 + H_2 \\ 2. & N_2H_4 & = & N_2 + 2\,H_2 \\ \hline & 3\,N_2H_4 & = & 2\,NH_3 + 2\,N_2 + 3\,H_2 \end{array}$$

gleiche Geschwindigkeiten hätten, so wäre diese Zersetzung von der in der Richtung $3\,N_2H_4 = 2\,NH_3 + 2\,N_2 + 3\,H_2$ nicht zu unterscheiden. Folgende Versuche mit der Katalyse des Hydrazins in verschieden stark alkalischer Lösung zeigen aber, dass in keinem Falle das Überhandnehmen der Zersetzung in der Richtung $N_2H_4 = N_2 + 2\,H_2$ merklich ist, denn der Gehalt des bei der Zersetzung entwickelten Gases an

Wasserstoff übersteigt in keinem Falle 60%. Das zeigt, dass Hydrazin in der vermuteten Richtung nicht zerfällt. Diesbezügliche Versuche zeigen noch einige Eigentümlichkeiten:

5 g Hydrazinsulfat wurden nach Zusatz von 4·5 g festem 80%igem Natronhydrat in üblicher Weise katalysiert. Da die Menge des Natronhydrats hinreichend war, um das Salz vollständig zu zersetzen und Hydrazin frei zu machen, so erwartete ich, dass die Zersetzung ebenso stattfinden sollte, wie die Zersetzung des freien Hydrazins. Aber schon das geringe Volum des entwickelten Gases zeigte das Gegenteil. Der Gehalt des Gases an Wasserstoff betrug nicht mehr als 9·5%. Weitere Versuche mit gesteigertem Zusatz von Natronhydrat zeigten, dass das Volum und der Wasserstoffgehalt des Gases gleichmässig wachsen. Mit 5·5 g Natronhydrat enthielt das Gas 24% Wasserstoff, mit 7 g 35%, mit 9 g 50%, mit 14 g 57%. Bei 15 g Natronhydrat auf 3 g Hydrazinsulfat steigt der Wasserstoffgehalt des Gases auf 60%, und weiterer Zusatz von Alkali ändert diese Zusammensetzung des Gases nicht mehr.

15 g $NaOH$ auf 3 g $N_2H_4.H_2SO_4$.

v. Gas	v. Gas + O_2	v nach Verpuffung	% H_2
36·5 ccm	58	24·5	61
47	67·5	25	60·4
35	53	22	59·03

25 g $NaOH$ auf 3 g $N_2H_4.H_2SO_4$.

v. Gas	v. Gas + O_2	v nach Verpuffung	% H_2
30 ccm	62	35	60
27	40	15·5	60·5
35	54	22·5	60

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man annimmt, dass ein grosser Überschuss an Alkali nötig ist, um aus Hydrazinsulfat die Base vollständig frei zu machen; bei äquivalenten Mengen Hydrazin und Alkali erfolgt eine Teilung der Säure zwischen beiden, so dass die Katalyse hauptsächlich das gebundene Hydrazin betrifft. Bei zunehmendem Alkaligehalt wächst die Menge des freien Hydrazins in der Lösung, und zugleich nähert sich die Richtung der Zersetzung der des freien Hydrazins. Da die verschiedenen Geschwindigkeiten der Zersetzung in verschiedenen Richtungen, und damit auch verschiedene Geschwindigkeiten der Konzentrationsänderung der Komponenten der Lösung hinzutreten, so werden die Verhältnisse verwickelt, und man kann ein einfaches Verhältnis zwischen Alkalität der Lösung und der Zusammensetzung des Gases nicht erwarten.

Zum Schlusse will ich erwähnen, dass noch eine Frage mich beschäftigt hat. Das Auftreten von mehr Wasserstoff, als es die Zer

setzung in der Richtung $2N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2$ erfordert, könnte auch daher rühren, dass neben Ammoniak eine wasserstoffarme Sauerstoffverbindung sich bildet. Ich vermutete die Bildung einer dem festen Phosphorwasserstoff analogen Stickstoffverbindung N_4H_2. Es sind aber keine Anhaltspunkte gefunden worden, um diese Vermutung zu rechtfertigen. Was in der Lösung nach Unterbrechung der Zersetzung hinterbleibt, hat sich als unverändertes Hydrazin erwiesen, gleichgültig, ob man die Zersetzung früher oder später unterbricht. Um Hydrazin von der möglichen Verbindung N_4H_2 zu unterscheiden, habe ich mit Chamäleon oxydiert und das Verhältnis des Volums des entwickelten Stickstoffs zur verbrauchten Chamäleonmenge als Kriterium benutzt.

Odessa, Chem. Laboratorium der Neuruss. Universität,
5/18. April 1902.

Nachtrag.

In der vorhergehenden Mitteilung habe ich geschrieben, dass nicht Fälle untersucht sind, in denen mittels Katalysatoren die Richtung der Reaktionen scheinbar geändert wird. Es muss erwähnt werden, dass Ipatieff im Laufe seiner Untersuchung über pyrogenetische Kontaktreaktionen der Alkohole beobachtet hat, dass jene Reaktionen in Gegenwart verschiedener Körper in verschiedener Richtung verlaufen.

Es muss noch betont werden, dass ich übersehen habe, dass Herr Prof. Ostwald selbst den Fall der auswählenden Katalyse in Betracht gezogen hat [1]).

[1]) Über Katalyse. Verhandl. der Gesellsch. deutscher Naturforscher und Ärzte. — Rezension des Buches: „Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien", von Lassar-Cohn, in Dieser Zeitschr. **40**, 120 (1902).

Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Caubet: „Über die Verflüssigung von Gasgemischen".

Von

J. P. Kuenen.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichte Übersetzung einer Abhandlung von Herrn Caubet[1]) über die Verflüssigung von Gasgemischen veranlasst mich zu einigen kritischen Bemerkungen.

Ohne Anwendung von geeigneten graphischen Darstellungen und ohne Zuhilfenahme der Theorie können die komplizierten Kondensations- und kritischen Erscheinungen von Gemischen überhaupt nicht entwirrt und verstanden werden. Auch ist es ganz natürlich, dass das Problem theoretisch in verschiedener Weise angegriffen werden kann, und dass die Wahl zwischen den verschiedenen Theorien und Diagrammen hauptsächlich Geschmackssache sein muss. In der Hauptsache stimmen selbstverständlich alle Theorien überein: sie entnehmen gewisse Eigenschaften von Gemischen der Erfahrung und verknüpfen diese durch die Thermodynamik; auch kann natürlich die Molekulartheorie herangezogen werden.

Je einfacher das experimentelle Moment formuliert werden kann, um so besser, und von diesem Gesichtspunkte aus erschien mir immer der van der Waalssche Ansatz der Duhemschen Methode weit überlegen. Um den Erfahrungsergebnissen zu genügen, postuliert Duhem eine Reihe von Hypothesen und Sätzen, die von Zeit zu Zeit, wie es die Entwickelung seiner Theorie erfordert, ad hoc eingeführt werden und augenscheinlich gar keine Einheitlichkeit aufweisen. Der grundlegende van der Waalssche Satz dagegen kann einfach und rationell ausgesprochen werden[2]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **40,** 257—367 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **24,** 669—670 (1898).

1. Für ein Gemisch von gegebener Zusammensetzung besteht eine Beziehung zwischen Druck, Volum und Temperatur von derselben Art wie für eine einheitliche Substanz.

2. Ändert sich die Zusammensetzung eines Gemisches zweier gegebener Substanzen allmählich, so ändert sich auch diese Beziehung kontinuierlich.

van der Waals hat diese grundlegenden Sätze auch näher in seiner Zustandsgleichung für Gemische algebraisch formuliert und daraus bekanntlich viele merkwürdige Beziehungen und Gesetze abgeleitet; aber für die Anwendung der Thermodynamik und die Ableitung von vielen allgemeinen Eigenschaften der binären Gemische ist diese Formulierung nicht notwendig, und bei dem aufmerksamen Studium der van der Waalsschen Theorie kann man fast immer ohne Mühe die allgemeinen von den speziellen Ergebnissen unterscheiden. Doch ist es vielleicht zu bedauern, dass van der Waals in der neuen Ausgabe seiner Theorie[1]) aus Gründen, die er auf Seite 50 mitteilt, es für notwendig gehalten hat, die Abhandlung ohne Änderungen aufzunehmen. In einer ausgedehnten Form möchte vielleicht die angedeutete Scheidung deutlicher hervorgehoben und damit ein gewisses Vorurteil, das gegen die Theorie bestanden hat, behoben worden sein.

Wie man übrigens die Thermodynamik anwenden will, ist gewissermassen gleichgültig: van der Waals hat fast ausschliesslich die freie Energie gebraucht, Duhem dagegen das thermodynamische Potential und die übrigen thermodynamischen Methoden, wie zum Beispiel das Maxwellsche Kriterium, können ebensowohl angewandt werden. Widersprüche dürfen sich dabei nicht herausstellen. Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle denjenigen, die sich mit binären Gemischen beschäftigen, neben den anderen graphischen Figuren den Gebrauch der van der Waalsschen Darstellung mit Volum v und Zusammensetzung x als Koordinaten zu empfehlen. Merkwürdigerweise hat sich Herr Caubet von allen möglichen Kombinationen der vier Grössen p, v, t und x mit der alleinigen Ausnahme der Kombination v, x bedient, und doch ist die letztere gerade die, bei deren Betrachtung gewisse Schwierigkeiten, die anders nur durch etwas verwickelte und langweilige Betrachtungen behoben werden können, fast sofort gelöst werden. Zur Stützung dieser Behauptung brauche ich nur auf meine eigenen Abhandlungen zu verweisen, in denen dieselben Probleme, mit denen Herr Caubet sich beschäftigt, schon vor einigen Jahren behandelt worden sind[2]).

[1]) Die Kontinuität etc. II. Teil.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 38—48 (1893); **24**, 667—696 (1898).

Als ich die von Duhem zuerst betrachtete $p-t$-Figur einer kritischen Untersuchung unterwarf[1]), war ich mit der oben skizzierten van der Waalsschen Theorie bekannt, und dieselbe hatte mir zum Beispiel bei der Entwirrung der kritischen Erscheinungen von Gemengen zur Richtschnur gedient. Vom Gesichtspunkte dieser Theorie ergab sich fast unmittelbar der Charakter der Grenzlinien (bordercurves[2])) und deren Beziehung zur kritischen Linie. Herr Caubet macht die Bemerkung, dass ich „glaubte, mittels der Formeln von Duhem zeigen zu können, dass diese beiden Linien sich am kritischen Punkte treffen müssten, aber der Beweis ist illusorisch". Duhem hat dieselbe Bemerkung einmal an anderer Stelle gemacht[3]), und ich kann, nachdem dieselbe Behauptung jetzt in augenfälliger Weise wiederholt worden ist, die Antwort nicht schuldig bleiben.

Auf Seite 7 meiner citierten Abhandlung sagte ich: „In order to obtain the correct representation of the phenomena we shall follow the way taken by Duhem and if needed make use of the general results of the complete theory etc.", und abermals auf Seite 9, gerade bevor der wichtigste Schluss gezogen wurde: „and as the point has the properties of a plaitpoint etc." Man ersieht hieraus, dass ich mir vollkommen davon bewusst war, dass die Duhemschen Formeln ungenügend waren. Natürlich hätte ich dieselben auch ganz fortlassen und unmittelbar die van der Waalssche Theorie heranziehen können, um zum richtigen Ergebnisse zu gelangen. Ich wollte aber zeigen, da ich doch mit der Verbesserung der Duhemschen Abhandlung beschäftigt war, dass die Formeln selbst den Weg zur richtigen Lösung zeigten und jedenfalls mit meinen Ergebnissen nicht im Widerspruch standen. Die Hypothese, welche Duhem nachher ad hoc eingeführt hat, sagt eben nichts anderes, als die Richtigkeit meines Ergebnisses aus, und sie ist ganz überflüssig, wenn man, wie ich, auf der allgemeinen oben formulierten van der Waalsschen Hypothese fusst.

Mit der ursprünglichen Duhemschen Benennung der „kritischen Linie" anstatt Faltenpunktslinie (nicht Wendepunkt, wie es in der deutschen Übersetzung der Caubetschen Abhandlung, Seite 290 heisst) bin ich einverstanden, weil dieselbe mit dem Ausdruck „kritisches Phänomen", welches jetzt allgemein eingebürgert ist, in Übereinstimmung bleibt und die Benennung Faltenpunkt doch immer einer speziellen

[1]) Communications from the Physical Laboratory Leiden Nr. 13, 1894.

[2]) Diese Benennung wurde von mir nach Analogie der gewöhnlichen Bezeichnung in der pv-Figur eingeführt. Vgl. Caubet, loc. cit. S. 285, Zeile 8 von oben.

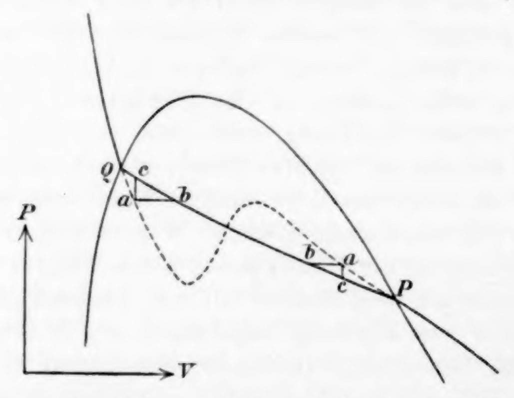
[3]) Journ. Phys. Chem. **1**, 273—297. Vgl. Diese Zeitschr. **24**, 672 Anm. (1897).

thermodynamischen Methode entnommen ist. Es geschieht nur aus Gewohnheit, wenn ich mich bisweilen des letzteren Ausdrucks bediene. Herrn Caubets Bemerkung auf Seite 290 ist aber nicht stichhaltig: man kann die Bezeichnung der Konzentration ändern, wie man will, die van der Waalssche Fläche wird ihren allgemeinen Charakter beibehalten, und der Faltenpunkt und der zweite kritische Punkt können ihre Bedeutung nicht verlieren.

Die Bezeichnung „Punkt der maximalen Abscissen" unterliegt aber einem ähnlichen Bedenken wie Faltenpunkt, und „zweiter kritischer Punkt" oder „Punkt der maximalen Temperatur" scheint mir vorzuziehen zu sein.

Auf den S. 299—302 wiederholt Herr Caubet einige von Duhem aufgestellte Sätze in Bezug auf die praktischen und theoretischen Isothermen im kritischen Gebiete, deren Unrichtigkeit schon von Hartman[1]) dargethan ist. Der Verfasser hat augenscheinlich nicht verstanden, dass Hartman nicht nur die Unrichtigkeit des Duhemschen Beweises, sondern auch die Unrichtigkeit der Sätze selbst gezeigt hat. Vielleicht liegt hier das Missverständnis vor, dass der Beweis von der besonderen Form der van der Waalsschen Gleichung abhängen sollte. Das ist aber nicht der Fall. Es ist wohl nicht überflüssig, wenn ich hier den Beweis in solcher Weise einkleide, dass dessen Allgemeingültigkeit unmittelbar einleuchten wird.

Es ist das charakteristische Merkmal der theoretischen Isotherme, dass auf derselben die Zustände metastabil sind, d. h. weniger stabil



als auf der absolut stabilen praktischen Isotherme. Vergleichen wir also zum Beispiel zwei Zustände a und b (Figur) auf den beiden Kur-

[1]) Communications. Leiden Nr. 56 (1900).

ven, in denen der Druck derselbe ist, so wissen wir, dass das thermodynamische Potential φ auf der praktischen Isotherme in b kleiner sein muss als auf der theoretischen Isotherme in a. Wählen wir diese Zustände in der Nähe des Punktes P, wo die Kondensation anfängt, und die zwei Kurven einander schneiden, so muss beim Übergang von P, wo das Potential einen gewissen Wert hat, nach a und b auf der theoretischen Isotherme das Potential rascher zunehmen als auf der praktischen Isotherme, weil $\varphi_a > \varphi_b$. Nun ist aber $\frac{\partial \varphi}{\partial p} = v$, und der erste Differentialquotient hat deshalb auf beiden Kurven anfangs denselben Wert: die relative Änderung von φ muss dann vom zweiten Differentialquotient $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p}$ abhängen, wie man bei Entwickelung in eine Taylorsche Reihe unmittelbar einsieht. Es muss deshalb $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{th} > \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{pr}$; da aber v notwendig abnimmt, wenn p zunimmt, so sagt diese Ungleichung aus, dass das Volum bei Druckvermehrung auf der theoretischen Isotherme weniger schnell abnimmt als auf der praktischen, oder: in P ist die theoretische Isotherme steiler als die praktische, wie es in der Figur auch gezeichnet ist.

In genau derselben Weise behandeln wir die Kurven in der Nähe des zweiten Kondensationspunktes Q. Bei der Druckverminderung nimmt das Potential ab, muss dann aber auf der theoretischen Isotherme nach a langsamer abnehmen als auf der praktischen nach b. Der relative Wert dieser Abnahme bestimmt sich wie oben aus $\frac{\partial v}{\partial p}$, und man findet wieder $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{th} > \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{pr}$ oder: in Q ist die theoretische Isotherme steiler als die praktische, wie in der Figur.

Diese allgemeinen Schlüsse sind offenbar ganz und gar unabhängig vom Charakter der Kondensation, ob retrograd oder nicht, und sie sind auch nicht auf binäre Gemische beschränkt, aber gelten mit voller Allgemeinheit.

Es folgt daraus aber unmittelbar, dass die beiden Kurven einander innerhalb der Grenzlinie nur einmal (genau genommen in einer ungeraden Zahl) schneiden können, und dass die fraglichen Sätze absolut hinfällig werden.

Anstatt des thermodynamischen Potentials kann man zum Beweise die freie Energie ψ anwenden. Diese Funktion hat die Eigenschaft, dass sie bei konstanter Temperatur und konstantem Volum abnimmt, wenn das System in einen stabileren Zustand übergeht. Vergleicht

man also die zwei durch a und c angedeuteten Zustände und berücksichtigt, dass $\frac{\partial \psi}{\partial v} = -p$, dann kommt man leicht zur Gleichung $-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{th} > -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{pr}$, das sind im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie oben.

Die van der Waalssche Beweisführung (von Hartman loc. cit. mitgeteilt), bei der von der ψ-v-Figur Gebrauch gemacht worden ist, ist von der obigen scheinbar, aber natürlich nicht wesentlich verschieden.

Dass die Caubetschen Versuche die unrichtigen Sätze zu bestätigen scheinen, braucht das Vertrauen auf die Genauigkeit der Versuche bei der Kleinheit der fraglichen Abweichungen und den Schwierigkeiten des Experiments in der Nähe der kritischen Punkte noch nicht zu zerstören.

An anderer Stelle (Seite 347) kommen Herrn Caubets Versuche mit der Thermodynamik in noch auffallenderen Gegensatz. Hier meint der Verfasser, eine praktische Isotherme gefunden zu haben, für welche $\frac{dp}{dv} > 0$ sein würde: das würde aber zu einer Explosion Veranlassung gegeben haben! Dies Fehlergebnis erhält Herr Caubet bei seinen Versuchen mit dem Paare Methylchlorid und Schwefeldioxyd. Es sei nebenbei bemerkt, dass bei der Besprechung der sehr interessanten Eigenschaften dieser Gemische, wo Maxima und Minima in der Dampfspannung auftreten und bis zum kritischen Gebiet verfolgt werden, auf frühere Untersuchungen in dieser Richtung keine Rücksicht genommen wird. Ich habe dergleichen Fälle schon früher[1]) ausführlich erledigt, und die wichtigsten Beziehungen zwischen den Kurven sind von van der Waals[2]) abgeleitet worden. Allerdings erschien es zur Zeit nicht notwendig, einen besonderen Namen einzuführen: die Linien, die ich dann einfach als Maximum- oder Minimumlinien im p-t-Diagramm bezeichnete, sind genau dieselben, welche Duhem später „Linien von Gibbs und Konowalow“ genannt hat. Letztere Bezeichnung erscheint mir aber nicht sehr angemessen: es ist nicht Gewohnheit, Personennamen zu gebrauchen, wo einfache allgemein bekannte und verständliche Bezeichnungen vorliegen.

Neu ist in Herrn Caubets Versuchen das merkwürdige Ergebnis, dass die fraglichen Gemische sowohl ein Maximum wie ein Mini-

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 676 ff. (1897); Phil. Mag. (5) **40**, 173—194; **44**, 174—199.

[2]) Koningl. Akad. Amsterdam Mai und Juni 1895. Auch von mir mitgeteilt: Diese Zeitschr. **24**, 687 ff. (1897).

mum aufweisen, weil bisher nur entweder ein Maximum oder ein Minimum aufgetreten war.

Dieses von Herrn Caubet beobachtete Verhalten der genannten Gemische ist auch darum von besonderem Interesse, weil es mit einem von van der Waals abgeleiteten Gesetze, nach welchem nur ein Maximum und Minimum möglich sein sollte, und dieselben auch meistens mit einem Minimum oder Maximum in der kritischen Temperatur associiert sein sollten, in Widerspruch ist[1]). Diese Gesetze hängen aber ganz von der Form der Zustandsgleichung ab und gelten deshalb jedenfalls nur, wenn sowohl die beiden Substanzen wie die Gemische sich als normale Flüssigkeiten verhalten. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, ist es, angesichts der Ungenauigkeit der Zustandsgleichung, noch möglich, dass in speziellen Fällen die Gesetze keine Anwendung finden können. Es ist nun erstens sehr wohl möglich, dass die fraglichen Gemische in der Flüssigkeit Molekülkomplexe bilden, obwohl die Komponenten selbst normal sind, wie ich es zum Beispiel für Chloroform und Aceton wahrscheinlich gemacht habe[2]). Falls sich aber diese Annahme nicht bestätigte, und also die Caubetschen Gemische eine wirkliche Ausnahme bilden würden, selbst dann würde es kaum geraten sein, wie Duhem[3]) meint, die van der Waalssche Zustandsgleichung ganz aufzugeben. Dieselbe hat sich in vielen Fällen als ein wichtiges Hilfsmittel und ein guter Führer erwiesen; ich habe z. B. bei meinen Untersuchungen mit Maximumgemischen die Theorie in manchen Hinsichten durchaus bestätigt gefunden. Ohne eine besondere Zustandsgleichung kann man eben in vielen Fällen gar nichts aussagen und Ausnahmen, wie die obige, können dann für die Abänderung dieser Gleichung Wichtigkeit erlangen.

Aber ganz von der Theorie abgesehen kann es nicht verneint werden, dass die Caubetschen Versuche noch gewisser Aufklärungen und Bestätigungen bedürfen und wohl nicht nur wegen der schon oben angegebenen Ungenauigkeiten. Ich möchte mir erlauben, hier noch einige Beschwerden gegen die Versuche zu nennen.

Erstens finde ich keine Angaben über die Druckdifferenzen, deren die reinen Substanzen selbst zur Kondensation bedürften, und doch

---

[1]) van der Waals, Continuität II, 19—20; Diese Zeitschr. **5**, 148—149 (1890). Vergl. Kohnstamm, Diese Zeitschr. **36**, 41 (1901).

[2]) Die diesbezüglichen Versuche werden demnächst in dem Phil. Mag. erscheinen.

[3]) Diese Zeitschr. **36**, 604 (1901).

waren dieselben natürlich nicht absolut rein[1]). Zur Beurteilung der Genauigkeit ist aber diese Angabe absolut notwendig.

Zweitens scheint mir eine gewisse Schwierigkeit in der raschen Bewegung des Maximums und des Minimums zu liegen: bei fallender Temperatur von 146—132° bewegt sich das Maximum vom Gemisch $X_2 = 0{\cdot}43$ bis zum Gemisch $X_3 = 0{\cdot}56$, weil das Minimum sich zwischen 155 und 143° von der Zusammensetzung $X_6 = 0{\cdot}90$ bis $X_5 = 0{\cdot}79$ verschoben hat. Es sieht also aus, als ob das Maximum und Minimum sich bei nicht viel niedrigerer Temperatur begegnen würden, aber das ist unmöglich, weil die Dampfdruckkurve des Schwefeldioxyds unterhalb der Methylchloridkurve liegt. Die rasche Bewegung des Maximums und Minimums kann also nicht in derselben Weise fortgehen, und diese Unregelmässigkeit sieht etwas befremdend aus.

Noch befremdender ist die Form der Grenzlinie für das erste Gemisch (Seite 334, Fig. 16), und dieselbe scheint auf erhebliche Versuchsfehler hinzuweisen. Das Maximum ist nämlich von diesem Gemische ($X_1 = 0{\cdot}23$) weit entfernt (siehe oben), und für die schmale Stelle in der Grenzkurve besteht also kein augenscheinlicher Grund.

Am wichtigsten ist aber die Bemerkung, dass diese Grenzkurve sich gar nicht mit der Lage der Methylchloridkurve verträgt; bei 120° z. B. fängt die Kondensation des ersten Gemisches bei etwa 43 Atmosphären an, während die Dampfspannung für Chlormethyl (Seite 309, Fig. 10) bei dieser Temperatur etwa 44·5 beträgt. Dieses Verhalten ist aber ganz und gar unmöglich; falls es ein Maximum an dieser Seite giebt, kann die Kondensation unmöglich bei einem niedrigeren Drucke als 44·5 anfangen. Diese Schwierigkeit macht aber das Bestehen des Maximums selbst überhaupt zweifelhaft. Auf Grund der obigen und noch einigen anderen Einwänden kann mir die Sache noch nicht als entschieden erscheinen.

Zuletzt noch ein Wort über die interessante Anwendung der p-t-Figuren, welche Duhem und Caubet gemacht haben zur Bestimmung der Volume und Zusammensetzungen der koëxistierenden Phasen. Auf Seite 322 citiert Herr Caubet eine Stelle aus meiner ersten Abhandlung[2]), wohl um zu zeigen, dass die obige Anwendung von mir ganz übersehen war.

Diese Stelle bezieht sich aber nur auf die unmittelbare experimentelle Bestimmung der koëxistierenden Phasen in den Cailletetschen

[1]) Loc. cit. S. 349. Die numerischen Angaben sind hier wohl fehlerhaft. Die ursprüngliche französische Abhandlung steht mir nicht zur Verfügung.

[2]) Archives Néerl. **26**, 374.

Röhren, welche doch immer ihre Wichtigkeit behalten wird; die Zahl der von mir zur Zeit studierten Gemische (drei) war auch viel zu gering, um eine derartige Anwendung zu ermöglichen. Herr Kamerlingh Onnes[1]) hat sich nachher mit der Ableitung der koëxistierenden Phasen aus meinen Isothermen mittels Interpolationsformeln (Zustandsgleichungen) beschäftigt, wobei er sich freilich einer anderen Methode, nämlich der Konstruktion einer ψ-Fläche bedient hat. Dass die eventuelle Bestimmung der koëxistierenden Phasen mit Hilfe der p-t-Figur mir nicht entgangen war, erhellt aus einer Stelle auf Seite 16 meiner schon oben citierten Abhandlung[2]): „The intersection of two bordercurves gives the pressure and temperature at which the mixtures to which the curves belong may coexist". Aber das Verdienst, diesen naheliegenden Gedanken praktisch verwendet zu haben, gehört Herrn Caubet.

[1]) Communications etc. Leiden Nr. 59, a. und b.

[2]) Communications etc. Nr. 13.

University College Dundee.

Über die Verseifung von Karbon- und Sulfonsäureestern.

Von

Rud. Wegscheider.

Die Verseifung der Karbonsäureester und der Sulfonsäureester zeigt sehr wesentliche Verschiedenheiten.

Bei den **Karbonsäureestern** kann man bekanntlich die Verseifungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Alkali proportional der Konzentration der Hydroxylionen annehmen, bei Gegenwart von Säuren proportional der Konzentration der Wasserstoffionen. Die Verseifung der Karbonsäureester in wässeriger Lösung tritt also auf zwei Wegen ein, durch die Wirkung der Hydroxylionen (alkalische Verseifung) und durch die Wirkung des nicht dissociierten Wassers (saure Verseifung); bei letzterer Reaktion wirken die Wasserstoffionen als Katalysatoren, ohne welche die Reaktion nicht in merkbarem Grade eintritt. Im ganzen hat man für die Reaktionsgeschwindigkeit den Ausdruck:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_s c_{OH} + k_2 c_s c_{H_2O} c_H, \qquad (1)$$

wo c_s, c_{H_2O}, c_{OH} und c_H die Konzentration des Esters, des Wassers, der Hydroxyl- und Wasserstoffionen bedeuten. In saurer Lösung kann das erste Glied dieser Formel vernachlässigt werden, in alkalischer das zweite. In nahezu neutraler Lösung ist die Verseifungsgeschwindigkeit sehr klein, da sowohl c_{OH} als c_H sehr klein ist. In diesem Falle kommen beide Glieder der Formel in Betracht, wie Wijs[1]) gezeigt hat. In genau neutraler Lösung ist die Verseifung noch überwiegend eine Wirkung der Hydroxylionen; das Minimum der Verseifungsgeschwindigkeit tritt bei einem Überschuss von Wasserstoffionen ein, der allerdings einem sehr geringen Säuregehalt entspricht.

Unter der Voraussetzung, dass das Gleichgewicht zwischen den Ionen des Wassers sich unendlich rasch einstellt, kann man entsprechend einem von mir[2]) ausgesprochenen Satze die Geschwindigkeitsgleichung

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 514 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 517, § 6a (1900).

umformen, indem man $c_{H_2O} = kc_H c_{OH}$ setzt. Man erhält:

$$\frac{dx}{dt} = c_e c_{OH}(k_1 + k_2' c_H^2). \qquad (2)$$

Das heisst: Man kann den zeitlichen Ablauf der Verseifung auch durch die Annahme beschreiben, dass die Verseifung nur durch die Hydroxylionen bewirkt wird, dass diese Reaktion ohne Katalysatoren mit erheblicher Geschwindigkeit eintritt und ausserdem einer katalytischen Beschleunigung durch die Wasserstoffionen unterliegt, die dem Quadrat der Konzentration dieser Ionen proportional ist.

Gleichgültig, welche Darstellung man bevorzugen mag, jedenfalls verlangen die für die Verseifungsgeschwindigkeit der Karbonsäureester gültigen Formeln, dass die Verseifungsgeschwindigkeit durch nahezu reines Wasser sehr klein ist gegenüber der durch Säuren oder Alkalien. Sie sind daher nicht übertragbar auf jene Ester, welche durch reines Wasser nicht viel langsamer verseift werden als durch Säuren.

Dieser Fall liegt bei den **Sulfonsäureestern** vor. Bestimmt man die eingetretene Verseifung lediglich durch acidimetrische Titration, so erhält man den Eindruck, als wenn Halogenwasserstoffsäuren geradezu als verzögernde Katalysatoren wirken würden. Das geht insbesondere aus einer Versuchsreihe hervor, welche Kastle, Murrill und Frazer[1]) am Äthylester der *p*-Brombenzolsulfonsäure in Acetonlösung ausgeführt haben. Diese Forscher haben auch erkannt, dass dieser Befund darauf zurückzuführen ist, dass bei der Verseifung von Sulfonsäureestern in Acetonlösung durch Säuren und Wasser neben den freien Sulfonsäuren nicht bloss Alkohol, sondern auch der Ester der verseifenden Säure entsteht. Man hat also beispielsweise bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen:

I. $SA + H_2O \rightarrow SH + AOH$, und

II. $SA + HCl \rightarrow SH + ACl$,

wo S das Ion der Sulfonsäure, A das Alkyl bedeutet.

Die acidimetrische Titration misst nur den Verlauf der ersten Reaktion, da die zweite den Titer nicht ändert; wohl aber ändert die zweite Reaktion die Konzentration der Halogenionen. Daher kann ihr Verlauf durch Titration mit Silbernitrat verfolgt werden.

Die Verseifung des *p*-Brombenzolsulfonsäureesters durch einen Überschuss von reinem Wasser oder Alkohol in Aceton als Lösungsmittel giebt gute Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, wie Kastle,

[1]) Americ. Chem. Journ. **19**, 896 (1897), Table II; vergl. auch das Referat von Noyes, Diese Zeitschr. **36**, 110 (1901).

Murrill und Frazer gezeigt haben. Für andere Fälle haben sie nicht versucht, die Verseifungsgeschwindigkeit der Sulfonsäureester quantitativ zu formulieren.

Vorläufige Versuche über die Verseifung des Benzolsulfonsäuremethylesters, welche ich mit Fräulein M. Furcht ausgeführt habe und in anderem Zusammenhange mitteilen werde, machen es nicht nur wahrscheinlich, dass sich Sulfonsäureester in wässeriger Lösung ähnlich verhalten, wie in Acetonlösung, sondern haben mich auch zu der Annahme geführt, dass die Wirkung des Wassers auf Sulfonsäureester durch Wasserstoffionen (im Gegensatz zu den Karbonsäureestern) nicht katalytisch beschleunigt wird. Derselbe Schluss kann auch aus der Beobachtung von Kastle, Murrill und Frazer[1]) gezogen werden, dass der Zusatz wechselnder Mengen Schwefelsäure die Verseifung in Acetonlösung nicht beeinflusst. Die Schwefelsäure bewirkt (abweichend von der Salzsäure) keine mit erheblicher Geschwindigkeit verlaufende Nebenreaktion, da sonst der durch das Wasser verseifte Anteil von der Konzentration der Schwefelsäure abhängen müsste. Der Umstand, dass nach den Versuchen die Verseifung von der Schwefelsäure überhaupt nicht beeinflusst wird, schliesst auch eine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen aus.

Alkalien verseifen den Benzolsulfonsäureester entschieden rascher als Wasser; hieraus ist auf eine Beeinflussung der Verseifung durch die Hydroxylionen zu schliessen.

Man kann somit für die Verseifung der Sulfonsäureester folgende Formeln aufstellen:

I. Für die Verseifung durch Wasser kann man setzen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_s c_{H_2O}. \tag{3}$$

Hieraus ergiebt sich für grossen Wasserüberschuss die Geschwindigkeitsgleichung einer monomolekularen Reaktion, nach der bereits Kastle, Murrill und Frazer gerechnet haben.

II. Die Geschwindigkeit der Verseifung durch Alkalien kann man nicht einfach der Konzentration der Hydroxylionen proportional setzen, da hierdurch die verseifende Wirkung des reinen Wassers nicht zum Ausdruck kommen würde. Man kann daher setzen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_s c_{H_2O} + k_2 c_s c_{OH}. \tag{4}$$

---

[1]) A. a. O.

Diese Gleichung drückt die Annahme aus, dass die Verseifung durch Wasser und durch Hydroxylionen Nebenreaktionen sind. Unter der Voraussetzung, dass das Gleichgewicht zwischen den Ionen des Wassers sich unendlich rasch einstellt, kann man auch schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = c_e c_{OH}(k_1' c_H + k_2). \tag{5}$$

In dieser Form drückt die Gleichung die Annahme aus, dass die Verseifung durch die Hydroxylionen erfolgt und durch Wasserstoffionen beschleunigt wird; die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen ist proportional der ersten Potenz ihrer Konzentration, während sie bei der Verseifung der Karbonsäureester ihrem Quadrat proportional ist (Gleichung (2)).

Man kann aber auch annehmen, dass die Verseifung durch Alkalien eine Verseifung durch Wasser ist, welche durch Hydroxylionen katalytisch beschleunigt wird. Dann kommt man zur Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = c_e c_{H_2O}(k_1 + k_2' c_{OH}). \tag{6}$$

Dabei ist $k_2' c_{H_2O} = k_2$, wie sich aus den Gleichungen (4) und (6) ergiebt. Für wässerige Lösungen sind die beiden Gleichungen wegen der annähernden Konstanz von c_{H_2O} identisch. Dagegen könnte eine Entscheidung zwischen beiden Formeln durch Verseifung mit wässerigen Alkalien in einem indifferenten Lösungsmittel (z. B. Aceton) erbracht werden.

Die Verseifung des Benzolsulfonsäuremethylesters durch Kali in wässeriger Lösung lässt sich durch die hier gegebenen Formeln darstellen; die Zahlen werden später veröffentlicht werden.

III. Bei der Verseifung durch Säuren handelt es sich jedenfalls um Nebenwirkungen. Unter der Voraussetzung, dass die Wirkung des Wassers durch Säuren nicht katalytisch beschleunigt wird, und dass auch die Reaktion der Säure mit dem Ester keiner katalytischen Beeinflussung unterliegt, hat man die beiden Differentialgleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 c_e c_{H_2O} \quad \text{und} \quad \frac{dy}{dt} = k_3 c_e c_S, \tag{7}$$

wo c_S die Konzentration der Säure oder richtiger die Konzentration der reagierenden Säureionen bedeutet. Für die Verseifung der Sulfonsäureester durch Salze können dieselben Gleichungen benutzt werden, da nach Kastle, Murrill und Frazer die Wirkung der Salze der der Säuren analog ist.

$\frac{dx}{dt}$ ist die Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser, $\frac{dy}{dt}$ die der Verseifung durch die zugesetzte Säure oder durch ein Salz. Kann man die Konzentration des Wassers als konstant betrachten, und bezeichnet man die Anfangskonzentration ($t = 0$) des Esters und der an der zweiten Reaktion beteiligten Ionen mit A und B, so gehen die Gleichungen (7) über in:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k'(A-x-y), \\ \frac{dy}{dt} &= k_3(A-x-y)(B-y). \end{aligned}\right| \quad (8)$$

Die Integration dieser Gleichungen kann in folgender Weise ausgeführt werden. Durch Division erhält man $\frac{dy}{dx} = \frac{k_3}{k'}(B-y)$. Durch Integration dieser Gleichung erhält man, wenn man zugleich $\frac{k_3}{k'} = \varkappa$ setzt:

$$l\,\frac{B}{B-y} = \varkappa x. \quad (9)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man die Gleichungen (8) so umformen, dass sie nur je eine abhängige Variable enthalten. Beispielsweise erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = k'(A-B-x+Be^{-\varkappa x}). \quad (10)$$

Die so erhaltenen Gleichungen können endlich durch Reihen integriert werden.

Die im vorstehenden gegebenen Formeln stehen sowohl mit meinen demnächst zu veröffentlichenden Beobachtungen an Benzolsulfonsäuremethylester, als auch mit den Messungen von Kastle, Murrill und Frazer am *p*-Brombenzolsulfonsäureäthylester im Einklang; letzteres wird im folgenden dargelegt werden. Man kann daher bis auf weiteres annehmen, dass die Einwirkung des Wassers auf Sulfonsäureester durch Wasserstoffionen nicht katalytisch beeinflusst wird; die Sicherstellung dieses Satzes bedarf indes noch genauer Versuche. Ich beabsichtige, weitere Messungen zur Prüfung der hier gegebenen Formeln ausführen zu lassen.

Vorläufig kann man bei Annahme der Formeln (2) und (5) folgendes sagen: Wenn die verseifende Wirkung des Wassers in allen Fällen durch die Hydroxylionen hervorgebracht wird, so muss man sowohl bei den Karbon- als bei den Sulfonsäureestern eine katalytische Beschleunigung durch die Wasserstoffionen annehmen, die bei den Karbonsäureestern der zweiten, bei den Sulfonsäureestern der ersten Potenz

ihrer Konzentration proportional ist. Nimmt man dagegen an, dass das nicht dissociierte Wasser verseift [Formeln (1) und (6)], so muss bei den Karbonsäureestern eine katalytische Beschleunigung durch die Wasserstoffionen (derart, dass die Reaktion ohne Katalysator nicht eintritt) und ausserdem Verseifung durch Hydroxyl als Nebenreaktion angenommen werden; bei den Sulfonsäureestern kann man katalytische Beschleunigung durch Hydroxylionen (derart, dass die Reaktion auch ohne Katalysator eintritt) annehmen.

Berechnung der Versuche von Kastle, Murrill und Frazer.

Zur Berechnung eignen sich zunächst die Versuche der Tabelle II[1]). Es wurden Lösungen von 0·001 Mol *p*-Brombenzolsulfonsäureäthylester in 3 ccm Aceton mit 0·9 ccm Wasser oder norm. oder 0·1-norm. Lösungen von Säuren und Salzen 30 Minuten in kochendem Wasser erhitzt. Dann wurde die durch die Wirkung des Wassers verseifte Estermenge acidimetrisch bestimmt. Die verseifte Menge betrug 70 % bei Anwendung von Wasser, 63·31 % bei Anwendung von 0·1-norm. Salzsäure, 26 % bei Anwendung von norm. Salzsäure.

Für die Rechnung wurde als Zeiteinheit die Minute, als Konzentrationseinheit 10^{-5} Mol im Gesamtvolum der Lösung (annähernd 3·9 ccm) gewählt. Dann ist $A = 100$, $B = 90$ für den Versuch mit norm. Salzsäure, $B = 9$ für den Versuch mit 0·1-norm. Salzsäure. Die x sind identisch mit den früher angeführten Prozentzahlen.

Da das Wasser gegenüber dem Ester in grossem Überschuss ist, können die Formeln (8) angewendet werden. Der Versuch mit reinem Wasser ($x = 70$) liefert nach Formel (3) $k' = k_1 c_{H_2O} = 0·04$. k_3 kann in folgender Weise geschätzt werden. Näherungsweise kann man annehmen, dass bei dem Versuch mit norm. Salzsäure der Ester zur Zeit der Analyse vollständig verseift war. Dann ist $x = 26$, $y = 74$, $A = 100$, $B = 90$. Die Einsetzung dieser Werte in Formel (9) liefert $\varkappa = \frac{k_3}{k'} = 0·0664$. Daraus folgt $k_3 = 0·00266$. Dieser Wert muss aber etwas zu hoch sein. Ich habe daher $k_3 = 0·0025$ gesetzt. Mit diesen Werten könnte man x aus Formel (10) ausrechnen. Indes habe ich bei der Integration eine sehr langsam konvergierende Reihe erhalten. Da die Versuche ohnedies nicht sehr genau sind, habe ich darauf verzichtet, eine besser konvergierende Reihenentwickelung zu suchen, und mich auf eine angenäherte numerische Integration beschränkt. Zu die-

[1]) Americ. Chem. Journ. **19**, 896 (1897).

sem Zwecke wurden die Formeln (8) für endliche Zeitintervalle angewendet. Die Zeit $t = 30$ Minuten wurde zerlegt in zwei Intervalle zu je 0·5 Minuten, dann fünf Intervalle zu je 1′, zwei Intervalle zu je 2′ und vier Intervalle zu je 5′. In der Regel wurden die innerhalb dieser Intervalle entstehenden Umsätze nach den Formeln gerechnet: $\Delta x = k' A \Delta t$ und $\Delta y = k_3 A B \Delta t$, wo A und B die Konzentrationen am Beginn des betreffenden Intervalls bedeuten. Die Anfangskonzentrationen des nächsten Intervalls sind dann $A - \Delta x - \Delta y$ und $B - \Delta y$. Die Summierung der Δx giebt einen Näherungswert für x. Zum Zwecke einer besseren Annäherung wurde diese Rechenweise für einzelne Intervalle, in denen eine Variable sich stark änderte, durch eine genauere ersetzt. Bei dem Versuch mit norm. Salzsäure wurden die Δy der ersten sieben Intervalle unter der Annahme gerechnet, dass innerhalb dieser Intervalle zwar die Änderungen von x, aber nicht die von y vernachlässigt werden dürfen. Dann hat man:

$$\frac{dy}{dt} = k_3 (A - y)(B - y) \text{ oder } \log \frac{(A - \Delta y) B}{(B - \Delta y) A} = \frac{k_3 t (A - B)}{2{\cdot}3026},$$

woraus sich Δy ergiebt. Bei dem Versuch mit 0·1-norm. Salzsäure wurden für die letzten sechs Intervalle die Δx unter der Annahme berechnet, dass nur die Änderungen von y, aber nicht die von x zu vernachlässigen sind. Dann hat man:

$$\frac{dx}{dt} = k' (A - x) \text{ oder } \log \frac{A}{A - \Delta x} = \frac{k' t}{2{\cdot}3026}.$$

Die Ergebnisse der Rechnung sind:

	x berechnet	x gefunden	y berechnet
Norm. Salzsäure	25·0	26	72·6
0·1-norm. Salzsäure	64·4	63·3	9·0

Die Übereinstimmung ist gut.

Die Versuche in den Tabellen III und IV [1]) sind alle derart ausgeführt, dass Lösungen von 0·001 Mol p-Brombenzolsulfonsäureester in 4 ccm Aceton mit 1 ccm Wasser oder norm. Lösungen von Säuren oder Salzen versetzt wurden. Nach gemessenen Zeiten wurde der Umsatz nach der Reaktionsgleichung I (x) durch Titration mit Lauge, der Umsatz nach Reaktionsgleichung II (y) durch Titration mit Silbernitrat ermittelt. Ester und Säure (oder Salz) wurden daher in äquivalenten Mengen verwendet ($A = B$); das Wasser war in grossem Überschuss.

Die Anfangskonzentration des Esters und der Säure (oder des Salzes) wurden wieder $= 100$ gesetzt. Die Konzentrationseinheit ist daher

[1]) A. a. O. S. 898. 899.

0·00001 Mol in rund 5 ccm Lösung. Bei der Beurteilung der Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist zu beachten, dass die x und y auf etwa zwei Einheiten unsicher sind, da eine Einheit nur 0·1 ccm Titerflüssigkeit entspricht; demgemäss wurde auch die im ganzen verseifte Estermenge bisweilen zu 102 gefunden, obwohl sie jedenfalls unter 100 liegen muss.

Aus den Versuchen der Tabelle III (bei Zimmertemperatur) wurden die $\varkappa$ und k_3 nach Formel (9) ausgerechnet. k' ergab sich aus den Versuchen mit reinem Wasser. Zur Berechnung der k_3 wurden die k' derselben Serie (nicht ein Mittelwert) verwendet. Es ergiebt sich bei Anwendung des Tages als Zeiteinheit:

Verseifung durch Wasser.

Serie	1	2	3
t	10	31	32
x	44	92	93·5
k'	0·0580	0·0815	0·0854

Verseifung durch Salzsäure.

t	10	31	32
x	16	26	25
y	72	76	76
$\varkappa$	0·0795	0·0549	0·0571
k_3	0·00461	0·00447	0·00488

Die Konstanz der $\varkappa$ und k_3 ist mit Rücksicht auf die Versuchsfehler ausreichend. Ihr Einfluss prägt sich auch in den k' stark aus; und doch ist die Anwendbarkeit der zur Berechnung von k' verwendeten monomolekularen Geschwindigkeitsformel auf die Verseifung mit reinem Wasser durch die Tabelle I von Kastle, Murrill und Frazer erwiesen.

Die Versuche mit Bromwasserstoff und mit Jodkalium eignen sich nicht zur Berechnung, da sie offenbar durch Versuchsfehler oder durch weitere (in der Formel nicht berücksichtigte) Nebenreaktionen stark beeinflusst sind. So ist die in Bromäthyl übergeführte Estermenge nach 10 und nach 32 Tagen gleich gefunden worden, während die durch Wasser verseifte Estermenge in dieser Zeit von 13 auf 20 % anstieg. Beim Jodkaliumversuch nimmt das gebildete Jodäthyl sogar mit der Zeit ab.

Die Verseifung mit Magnesiumchlorid ergiebt folgende Zahlen:

t	10	31	32
x	24	34	33
y	44	67·5	68
$\varkappa$	0·0242	0·0331	0·0345
k_3	0·00140	0·00269	0·00295

Die k_3 für Magnesiumchlorid sind kleiner als die für Chlorwasserstoff und steigen mit der Zeit an. Beides ist zu erwarten, wenn man die Chlorionen als Urheber der Reaktion II ansieht. Rechnet man mit der Gesamtkonzentration der Säure und des Salzes, so muss k_3 beim Magnesiumchlorid kleiner herauskommen als bei der Salzsäure, da erstere Substanz unvollständiger dissociiert ist. Dieser Umstand bewirkt auch, dass der Dissociationsgrad des Chlormagnesiums mit seiner abnehmenden Konzentration (bei steigendem Umsatz) stärker zunimmt; hierdurch wird das ausgeprägte Ansteigen der Konstanten bewirkt. Eine Berücksichtigung der Dissociationsgrade ist nicht möglich, da es sich um wässeriges Aceton als Lösungsmittel handelt.

Für Chlorcalcium gilt dasselbe, da die mit diesem Salz erhaltenen Zahlen den mit Chlormagnesium erhaltenen innerhalb der Versuchsfehler gleich sind. Das steht im Einklang mit der Erfahrungsthatsache, dass ähnliche Salze unter gleichen Bedingungen nahezu gleich dissociiert sind.

Eine etwas vollständigere Prüfung der Formeln (8) gestattet die in Tabelle IV enthaltene Versuchsreihe mit Salzsäure, während die in derselben Tabelle enthaltene Versuchsreihe mit Jodwasserstoff durch Versuchsfehler oder unbekannte Nebenreaktionen entstellt ist. Die Versuche sind bei 98° ausgeführt. Zeiteinheit ist die Minute. Leider ist hier kein vergleichbarer Versuch für die Verseifung mit Wasser allein gemacht worden. Versuche über die Verseifung mit Wasser allein bei 98° finden sich zwar in der Tabelle I; dort ist aber das Verhältnis zwischen Aceton und Wasser ein wesentlich anderes (37 ccm Aceton, 0·9 ccm Wasser, während in Tabelle IV das Volumverhältnis 4 : 1 ist). Die Umrechnung der aus Tabelle I folgenden Konstante auf die geänderte Wasserkonzentration unter der Annahme, dass die Konstante der Wasserkonzentration proportional ist, giebt einen Wert (0·23), der sich als für die Darstellung der Tabelle IV viel zu hoch erweist. Wahrscheinlich handelt es sich da um einen Einfluss der Änderung des Mediums. Daher musste k' durch Probieren ermittelt werden. Ich setze $k' = 0{\cdot}0257$. Aus Tabelle III, Serie 4, würde sich bei 100° und bei demselben Wassergehalt des Acetons 0·044 ergeben, aus Tabelle II bei 100° nach Umrechnung wegen der etwas verschiedenen Wasserkonzentration 0·035. Diese Werte sind mit dem für 98° angenommenen immerhin verträglich.

Durch die Wahl von k' ist auch k_3 bestimmt, da man $\varkappa = \frac{k_3}{k'}$ nach Formel (9) berechnen kann. Man findet:

t	5	10	15	20	25	30
$\varkappa$	0·0528	0·0697	0·0584	0·0688	0·0693	0·0714

Im Mittel ist $\varkappa = 0{\cdot}0651$, daher $k_3 = 0{\cdot}00167$.

Da die Messung der umgesetzten Mengen in gleichen Zeitabschnitten vorgenommen wurde, lässt sich für die Berechnung von x und y nach Formel (8) das Verfahren der näherungsweisen Quadratur nach der Simpsonschen Regel anwenden. In den Fällen, wo eine unpaare Zahl von Intervallen zu berücksichtigen war ($t = 15$ und 25), wurde das letzte Intervall als Trapez berechnet. So ergab sich die folgende Tabelle:

t	10	15	20	25	30
x berechnet	13·8	16·2	17·5	18·5	19·0
x gefunden	13·5	19·5	18	20	20
y berechnet	62·7	68·4	70·7	72·6	73·2
y gefunden	61	68	71	75	76

Die Übereinstimmung ist ausreichend.

Somit lassen sich die Versuche von Kastle, Murrill und Frazer durch die im vorigen gegebenen Formeln darstellen; ein strenger Nachweis ihrer Richtigkeit ist aber hierdurch noch nicht gegeben.

Zusammenfassung.

Die Verseifung der Sulfonsäureester lässt sich vorläufig durch folgende Annahmen darstellen:

1. Die Verseifung durch Wasser wird durch Wasserstoffionen nicht beschleunigt (Unterschied von den Karbonsäureestern).

2. Säuren sind nur von Einfluss, wenn sie eine mit messbarer Geschwindigkeit verlaufende Nebenreaktion bewirken.

3. Die beschleunigende Wirkung der Alkalien auf die Verseifung kann als eine (zur Verseifung durch Wasser hinzutretende) Nebenreaktion (Verseifung durch Hydroxylionen) oder als katalytische Beschleunigung der Wasserwirkung durch Hydroxylionen aufgefasst werden.

Betrachtet man die Verseifung durch Wasser in allen Fällen als eine Reaktion der Hydroxylionen, so ist eine katalytische Beschleunigung dieser Reaktion durch Wasserstoffionen anzunehmen, die bei den Sulfonsäureestern der ersten, bei den Karbonsäureestern der zweiten Potenz der Konzentration dieser Ionen proportional ist.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Zur
Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Rud. Wegscheider.

Eine von mir[1]) gegebene Besprechung der von Herrn H. Euler entwickelten Theorie der Katalyse bei der Esterverseifung hat denselben zu einer Erwiderung veranlasst[2]). Ich habe auch nach dieser Erwiderung keinen Grund, irgend etwas von dem, was ich gegen die Eulersche Theorie vorgebracht habe, zurückzunehmen oder abzuändern. Diesen Standpunkt will ich im folgenden gegenüber den Bemerkungen Eulers begründen.

1. Herr Euler bestreitet zunächst, die Annahme gemacht zu haben, dass sich die Dissociationsgleichgewichte bei der Esterverseifung mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen. Um das zu zeigen, führt er neuerdings die Ableitung seiner Gleichung $[CH_3CO][C_2H_5O] \times [H][OH] = [C_2H_5O][H] \times [CH_3CO][OH]$ vor und fügt hinzu: „Ich kann nicht sehen, inwiefern das bis jetzt Gesagte bestritten werden kann." Diese Formel habe ich gar nicht bestritten; ich habe sie vielmehr als eine „selbstverständliche Identität" bezeichnet[3]). Diese Formel hat aber mit der Frage gar nichts zu thun, ob Herr Euler die Annahme gemacht hat, dass die Dissociationsgleichgewichte sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen.

In der That hat Herr Euler diese Annahme durch folgende Rechnung gemacht[4]). Er leitet zunächst für die Geschwindigkeit der Verseifung des Esters die Gleichung ab: $-\frac{dE}{dt} = \varkappa \{K_1 [\text{Ester}] K_4 [\text{Wasser}] - K_2 [\text{Alkohol}] K_3 [\text{Säure}]\}$ [5]). In dieser Gleichung sind die Konzentrationen mit der Zeit veränderliche Grössen. In ebendieser Gleichung ersetzt er nun K_1[Ester] durch $[CH_3CO][C_2H_5O]$ auf Grund der Gleich-

[1]) Diese Zeitschr. **39,** 258 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **40,** 498 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **39,** 258 Anm. [1]) (1901).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 3202 (1900).
[5]) Ebendort S. 3204, Gleichung XI.

gewichtsbedingung $K_1 [Ester] = [CH_3CO] [C_2H_5O]$. Die Konzentrationen in dieser Gleichgewichtsbedingung bedeuten Konzentrationen zu einer Zeit, in der die nichtdissociierten Estermolekeln sich mit den dazugehörigen Ionen im Gleichgewicht befinden. Diese Konzentrationen identifiziert er also mit den in der Geschwindigkeitsgleichung vorkommenden. Wenn aber die in der Geschwindigkeitsgleichung vorkommenden Konzentrationen mit den in der Gleichgewichtsbedingung für die Dissociation des Esters vorkommenden identisch sind, so heisst das nichts anderes, als dass in jedem Augenblick, wo die Geschwindigkeitsgleichung gültig ist, die Konzentrationen des Esters und der dazu gehörigen Ionen zugleich die Gleichgewichtsbedingung erfüllen. Nun gilt die Geschwindigkeitsgleichung zu allen Zeiten. Die beiden Annahmen, dass die Gleichgewichtsbedingung für die Esterdissociation in jedem Augenblicke erfüllt ist, und dass ferner die Konzentrationen infolge einer mit messbarer Geschwindigkeit verlaufenden Reaktion veränderlich sind, können nur dann gleichzeitig gemacht werden, wenn das Dissociationsgleichgewicht des Esters sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellt. Denn die Verseifungsreaktion bewirkt in jedem Zeitteilchen dt eine Veränderung der Konzentration des nicht dissociierten Esters; soll dabei die Gleichgewichtsbedingung für die Esterdissociation erfüllt bleiben, so muss auch das Produkt der zugehörigen Ionenkonzentrationen sich um einen bestimmten Betrag ändern. Wenn nun diese Änderung des Ionenprodukts nicht unendlich rasch erfolgt, so hinkt sie eben der Änderung der Esterkonzentration nach; dann ist aber die Gleichgewichtsbedingung für die Esterdissociation nicht erfüllt, und dann darf diese Gleichgewichtsbedingung nicht in die Geschwindigkeitsgleichung eingeführt werden. Herr Euler macht also durch die von ihm durchgeführte Substitution wirklich die Annahme, dass das Dissociationsgleichgewicht des Esters sich unendlich rasch einstellt. Da er auch die Gleichgewichtsbedingungen für die Dissociation der Säure, des Alkohols und des Wassers in gleicher Weise in die Geschwindigkeitsgleichung einführt, macht er die gleiche Annahme auch für die Dissociationsgleichgewichte dieser drei Stoffe.

Ich habe diese einfache Sache so ausführlich dargelegt, weil ich es zu vermeiden wünsche, dass über diesen Punkt nochmals Missverständnisse entstehen.

2. Auch mit den von Herrn Euler unter Nr. 2 gegebenen Ausführungen kann ich mich nicht einverstanden erklären. Herr Euler schreibt seine Geschwindigkeitsgleichung jetzt in der Form $\frac{dE}{dt} = K(A - Z)$.

Darin soll A das Ionenprodukt $[H][OH][CH_3COO][C_2H_5]$ des Systems Wasser—Ester, Z das gleiche Ionenprodukt $[H][OH][CH_3COO][C_2H_5]$ des Systems Säure—Alkohol, gelöst in Wasser, bedeuten. Herr Euler behauptet, dass A und Z verschieden seien, solange nicht Gleichgewicht eingetreten ist; aber er unterlässt es anzugeben, warum diese beiden Ionenprodukte verschieden sein sollen. Ich muss daher eine Auseinandersetzung wiederholen, die ich bereits früher bei der Besprechung seiner Theorie gegeben habe; der Abwechselung halber will ich wenigstens ihre Form verändern. In einem reagierenden System, welches Ester, Alkohol, Säure und Wasser enthält, giebt es nur eine Art von Wasserstoffionen. Daher giebt es auch nur eine Wasserstoffionenkonzentration $[H]$. Das gleiche gilt für die anderen Ionenarten und Ionenkonzentrationen. Daher sind A und Z notwendig und jederzeit identisch, gleichgültig, ob das System im Gleichgewicht ist oder nicht, und im letzteren Fall auch unabhängig davon, ob wenigstens die Gleichgewichtsbedingungen für die Dissociationen erfüllt sind oder nicht. $A-Z=0$ ist einfach eine mathematische Identität. Das Gleiche gilt auch für ein frisch aus Ester und Wasser zusammengemischtes System; denn es hindert ja nichts, die vorhandenen Wasserstoff- und Säureionen auch als Ionen der Säure zu betrachten, wenn sie auch aus dem Ester und dem Wasser entstanden sind.

Wenn Herr Euler annimmt, dass A und Z zu irgend einer Zeit verschieden sind, so muss er annehmen, dass seine Ionenkonzentrationen nicht die Gesamtkonzentrationen der betreffenden Ionenarten sind. Dann müsste z. B. zwischen $[H]'$ und $[H]''$ unterschieden werden, wo $[H]'$ die im Produkt A enthaltene Ionenkonzentration bedeutet und $[H]''$ die in Z enthaltene. Wenn Herr Euler einen solchen Unterschied machen will, so ist er verpflichtet, auch die Regeln anzugeben, nach denen $[H]'$ und $[H]''$ gebildet werden müssen. Es wird ihm übrigens nicht entgehen, dass die Annahme einer Verschiedenheit von $[H]'$ und $[H]''$ im Widerspruch steht mit der in der chemischen Kinetik bisher fast ausnahmslos gemachten und auf Grund der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes notwendigen Voraussetzung, dass es immer auf die Gesamtkonzentration der betreffenden Molekelart ankommt, gleichgültig, ob diese Molekelart aus einer oder aus mehreren anderen Molekelarten entstanden ist.

3. Herr Euler meint auch, dass meine Bemängelung seiner Theorie der Katalyse um so auffallender sei, als ich mich einige Wochen vorher in vollständiger Übereinstimmung mit seinem Prinzip befunden habe. Dabei beruft er sich auf meine Notiz über die Zersetzung des

Ammoniumnitrits[1]). Thatsächlich liegt aber der Fall beim Ammoniumnitrit ganz anders als bei der Esterverseifung. Das sieht man sofort aus den Reaktionsgleichungen. Nimmt man an, dass das nicht dissociierte Ammoniumnitrit den Zerfall in Wasser und Stickstoff erleidet, so hat man die Reaktionsgleichung $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$. Ersetzt man das nicht dissociierte Ammoniumnitrit durch die Ionen, so erhält man $NH_4^{\cdot} + NO_2' \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$. Auch diese Gleichung ist eine Reaktionsgleichung, d. h. sie drückt eine chemische Umwandlung aus und kann der Aufstellung einer Geschwindigkeitsgleichung zu Grunde gelegt werden. Bei der Esterverseifung hat man die Reaktionsgleichung $SA + H_2O \rightarrow SH + AOH$, wo S das Säureion und A das Alkyl bedeuten soll. Versucht man, in dieser Gleichung die nicht dissociierten Molekeln durch die Ionen zu ersetzen, so erhält man $S' + A^{\cdot} + H^{\cdot} + OH' \rightarrow S' + H^{\cdot} + A^{\cdot} + OH'$. Das ist aber überhaupt keine Reaktionsgleichung mehr, sondern eine Identität. Diese Gleichung drückt keine chemische Umwandlung aus; sie kann daher nicht der Aufstellung einer Geschwindigkeitsgleichung zu Grunde gelegt werden. Betrachtet man die Esterverseifung als eine Reaktion zwischen Ionen, so bleiben überhaupt nur die Dissociationen als mögliche Reaktionen übrig, und für diese sind dann die Geschwindigkeitsgleichungen aufzustellen.

Mathematisch betrachtet, steht die Sache so. Die Möglichkeit, in einer Geschwindigkeitsgleichung die Konzentrationen der nicht dissociierten Molekeln durch die der zugehörigen Ionen zu ersetzen, besteht, wie ich ausdrücklich hervorgehoben habe[2]), nur dann, wenn die Gleichgewichte zwischen den nicht dissociierten Molekeln und den dazu gehörigen Ionen sich unendlich rasch einstellen. Nimmt man bei der Esterverseifung an, dass sämtliche Dissociationsgleichgewichte sich unendlich rasch einstellen, so ist eine mit endlicher Geschwindigkeit verlaufende Verseifung nicht möglich, wie ich bereits gezeigt habe[3]). In diesem Falle hat man ebensoviele von der Zeit unabhängige Bedingungsgleichungen für die Konzentrationen, als es Molekelarten giebt; man bekommt daher für die Konzentrationen aller Molekelarten Werte, die von der Zeit nicht abhängen. Es kann also keine mit messbarer Geschwindigkeit verlaufende Reaktion auftreten. Damit steht es im Zusammenhang, dass der Versuch, in der Reaktionsgleichung für die Verseifung die nicht dissociierten Molekeln durch die Ionen zu ersetzen, die Reaktionsgleichung in eine identische Gleichung umwandelt, wie

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 543 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **35**, 517, § 6a (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **39**, 259. 270 (1901).

ich eben erwähnt habe. Nimmt man dagegen an, dass bei der Esterverseifung die Dissociationsgleichgewichte sich nicht mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen, so ist die Verseifung dem Zerfall des Ammoniumnitrits gerade in jenem Punkte nicht analog, der ausschlaggebend ist für die Frage, ob in einer Geschwindigkeitsgleichung die Konzentrationen der nicht dissociierten Molekeln durch die Ionenkonzentrationen gleichwertig vertreten werden können.

4. Herr Euler hat nunmehr auch eine andere Formulierung des Einflusses der Säuren auf die Verseifung gegeben, welche auf der Annahme einer durch die Säuren bewirkten Nebenreaktion beruht[1]). Diese Formulierung ist kaum mit der Thatsache vereinbar, dass bei Karbonsäureestern die Wirkung der Säure der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist. Wenn in der Formel für die Verseifungsgeschwindigkeit nicht bloss die Konzentration der Wasserstoffionen, sondern auch die des Anions der Säure (oder die der undissociierten Säure) auftritt, so ist eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Natur des Anions zu erwarten; es ist durchaus unwahrscheinlich, dass in diesem Falle die Säurewirkung unabhängig von der Natur der Säure nur durch die Konzentration der Wasserstoffionen bestimmt werden sollte. In einem Falle, wo thatsächlich eine Nebenreaktion durch Säuren eintritt (bei der Verseifung der Sulfonsäureester) haben Kastle, Murrill und Frazer[2]) gefunden, dass Schwefelsäure wirkungslos ist, Salzsäure dagegen einen starken Einfluss ausübt. Ebenso zeigt sich bei allen bekannten Reaktionen, an denen Säuren nicht bloss durch ihre Wasserstoffionen, sondern auch durch ihre Anionen beteiligt sind, ein spezifischer Einfluss der Natur des Anions; insbesondere wirken auch die drei Halogenwasserstoffsäuren mit verschiedener Geschwindigkeit, obwohl sie nahezu gleich dissociiert sind. Es mag genügen, die eben erwähnte Arbeit von Kastle, Murrill und Frazer oder die von Skraup[3]) untersuchte Umwandlung des Cinchonins durch Halogenwasserstoffsäuren als Belege anzuführen.

Indem ich die Besprechung der Eulerschen Erwiderung schliesse, kann ich dem Ausspruche Eulers nicht widersprechen, dass bei unserer Meinungsverschiedenheit prinzipielle Missverständnisse eine Rolle spielen. Aber ich glaube nicht, dass diese Missverständnisse auf meiner Seite zu finden sind.

---

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 502 (1902).
[2]) Americ. Chem. Journ. **19**, 896 (1897).
[3]) Monatshefte für Chemie **20**, 585 (1899).

5. Die von Herrn Euler gemachte Annahme, dass die Esterverseifung der Hydrolyse analog sei, und dass die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen als Folge der Änderung der Ionenkonzentrationen durch den Säurezusatz dargestellt werden könne, dürfte übrigens, wie ich nunmehr sagen kann, auch bei richtiger Durchführung nicht geeignet sein, die Thatsachen darzustellen.

Der eine Grund für diese Ansicht ist der folgende. Bei der Eulerschen Annahme kann die Form der Gleichungen, welche den katalytischen Einfluss der Wasserstoffionen auf die Verseifung ausdrücken, nicht von der Natur des Esters und der Säure abhängen. Die Vertauschung eines Esters gegen einen anderen ändert zwar die in die Gleichungen eintretenden Konstanten, aber nicht ihre Form. Nun zeige ich aber in einer gleichzeitig erscheinenden Mitteilung (S. 52), dass die Geschwindigkeitsgleichungen bei der Verseifung von Karbonsäureestern und Sulfonsäureestern eine verschiedene Form haben; im ersteren Fall wird die Einwirkung des Wassers durch Wasserstoffionen beschleunigt, im anderen nicht. Das wird schwerlich anders zu erklären sein, als durch die Annahme, dass die Verseifung von Karbon- und Sulfonsäureestern nicht gleichartige Vorgänge sind. Für diese Annahme lässt aber die Eulersche Theorie kaum einen Raum übrig.

6. Der zweite Grund ergiebt sich aus den Geschwindigkeitsgleichungen, welche die Esterverseifung darstellen müssen, wenn man sie als Ionenreaktion auffassen und dabei auf dem Boden des Massenwirkungsgesetzes bleiben will.

Wenn die Verseifung eine Ionenreaktion ist, so ist sie nichts anderes als eine Änderung der Dissociationsgrade der in der Lösung enthaltenen vier Stoffe infolge ihrer gegenseitigen Beeinflussung, gerade so, wie die Hydrolyse die notwendige Folge der Wechselwirkung der aus dem Salz und dem Wasser stammenden Ionen ist. Man hat also die vier Reaktionspaare:

$$\text{I.} \quad SA \rightleftarrows S' + A^{\cdot};$$
$$\text{II.} \quad AOH \rightleftarrows A^{\cdot} + OH';$$
$$\text{III.} \quad SH \rightleftarrows S' + H^{\cdot};$$
$$\text{IV.} \quad H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'.$$

Da bisher keine Thatsachen bekannt sind, welche zu der Annahme nötigen würden, dass die Dissociation der Säure und des Wassers erst nach längerer Zeit zu einem Gleichgewicht führt, kann man näherungsweise die Annahme machen, dass die Reaktionspaare III und IV zu un-

endlich rasch sich einstellenden Gleichgewichten führen. Dann hat man nur die Geschwindigkeitsgleichungen für die Reaktionspaare I und II aufzustellen und in diese die den Reaktionspaaren III und IV entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen einzuführen. Das System Säure—Alkohol—Ester—Wasser enthält im ganzen acht Molekelarten. Zur Bestimmung ihrer Konzentrationen hat man vier stöchiometrische Bedingungen, wie ich bereits früher angegeben habe[1]) und ausserdem die Gleichgewichtsbedingungen III und IV. Von den acht Konzentrationen kann man daher sechs eliminieren, so dass in den Differentialgleichungen, welche den Reaktionspaaren I und II entsprechen, die Konzentrationen von zwei Molekelarten (etwa die von nicht dissociiertem Ester und Alkohol) stehen bleiben; diese müssen dann durch Integration als Funktionen der Zeit dargestellt werden. Diese Integration ist nicht in geschlossener Form ausführbar und erfordert so weitläufige Rechnungen, dass ich für diesen besonderen Fall Herrn Euler nur beipflichten kann, wenn er sagt, ich sei „zu Formeln gelangt, die wirklich nicht praktisch genannt werden können". Dass man hier und in manchen anderen Fällen auf so unangenehme Integrale stösst, ist aber offenbar nicht meine Schuld. Die Schuld liegt bei den gemachten Annahmen über die stattfindenden Reaktionen und beim Massenwirkungsgesetz selbst, wie es gegenwärtig in der chemischen Kinetik aufgefasst wird. Denn das Massenwirkungsgesetz zusammen mit dem Koëxistenzprinzip führt beim Stattfinden von mehreren Reaktionen nebeneinander, an denen zum Teil dieselben Molekelarten beteiligt sind, notwendig zu simultanen Differentialgleichungen, die überdiess hinsichtlich der Variablen nicht homogen sind; und solche Gleichungen sind eben meistens recht unangenehm. Wenn die Thatsachen nicht eine Vereinfachung der Annahmen über die stattfindenden Reaktionen gestatten, kann man den rechnerischen Schwierigkeiten nur entgehen, wenn man durch die Wahl besonderer Versuchsbedingungen eine Vereinfachung der Gleichungen erzielen kann, oder wenn man sich auf die Darstellung des Reaktionsverlaufes durch empirische Interpolationsformeln beschränkt, oder endlich, wenn es gelingt, die chemische Kinetik auf eine ganz neue Grundlage zu stellen, aus der sich auch für die verwickeltsten Fälle einfache Gleichungen ergeben. Das letztere ist bisher nicht versucht worden; ich verspreche mir auch von diesbezüglichen Bemühungen keinen Erfolg.

So unpraktisch aber auch die Formeln sind, die sich ergeben, wenn man die Esterverseifung als eine Ionenreaktion auffasst, so reichen sie

---

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 259 (1901).

doch vollständig aus, um einsehen zu lassen, dass diese Auffassung zu dem Ergebnis führt, dass die Verseifungsgeschwindigkeit nicht proportional der Konzentration der Wasserstoffionen sein kann, also zu einem Ergebnis, welches bei Karbonsäureestern mit der Erfahrung im Widerspruch steht. Man hat nämlich die simultanen Differentialgleichungen $\frac{dx}{dt} = k_1 c_{AS} - k_2 c_A c_S$ (entsprechend dem Reaktionspaar I) und $\frac{dy}{dt} = k_4 c_A c_{OH} - k_3 c_{AOH}$ (entsprechend dem Reaktionspaar II). $\frac{dx}{dt}$ ist die Geschwindigkeit, mit der die nicht dissociierten Estermolekeln verschwinden (die Verseifungsgeschwindigkeit des Esters), $\frac{dy}{dt}$ die Bildungsgeschwindigkeit des nicht dissociierten Alkohols. c_{AS}, c_{AOH}, c_S, c_A sind die jeweiligen Konzentrationen des nicht dissociierten Esters und Alkohols, sowie der Säure- und Alkylionen. Nimmt man an, dass das reagierende System zur Zeit Null aus Ester, Wasser und Salzsäure zusammengesetzt wird, so kann man für $t = 0$ setzen $c_{AS} = A$, $c_A = c_S = c_{AOH} = 0$; A ist die Anfangskonzentration des Esters. Denn den reinen, noch nicht in Wasser gelösten Ester kann man jedenfalls als undissociiert voraussetzen; die Dissociation in der wässerigen Lösung braucht nach den gemachten Voraussetzungen Zeit und kann daher zur Zeit Null noch keinen endlichen Wert haben. Daher wird für $t = 0$ $\frac{dx}{dt} = k_1 A$ unabhängig von der Konzentration der zugesetzten Salzsäure. Das ist zugleich der Maximalwert der Verseifungsgeschwindigkeit, da diese mit der Zeit fortwährend abnimmt. Erst im ersten Zeitteilchen bilden sich aus dem Ester Ionen, die dann mit den Ionen des Wassers unter Bildung von Säure und Alkohol reagieren. Da von der Salzsäurekonzentration (C) die Konzentration der Ionen des Wassers abhängt, wird der Reaktionsverlauf notwendig von C abhängig, obwohl die Anfangsgeschwindigkeit davon unabhängig ist. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist also eine Funktion von C, die aber so beschaffen sein muss, dass sie zur Zeit Null in $k_1 A$ übergeht. Sie kann also entweder aus mehreren Gliedern bestehen, von denen eines von C unabhängig ist, während die übrigen für $t = 0$ verschwinden, oder es können auch alle Glieder Funktionen von C sein; dann müssen aber alle Glieder, welche nicht für $t = 0$ ganz herausfallen, so beschaffen sein, dass C für $t = 0$ herausfällt. Diese Glieder müssen also etwa den Faktor C^{at} enthalten. Keineswegs kann aber $\frac{dx}{dt}$ die Form $Cf(t)$ haben, wo $f(t)$ von C unabhängig ist, da diese Form für $t = 0$ nicht in $k_1 A$ übergehen kann.

Wenn aber die Verseifungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen der Salzsäurekonzentration proportional sein soll, so muss sie gerade diese Form haben. An dieser Betrachtung wird nichts geändert, wenn man auch den Reaktionspaaren III und IV endliche Geschwindigkeiten zuschreibt.

7. Zusammenfassend ist folgendes zu sagen. Die Einwände, welche ich gegen die von Herrn Euler gegebene Behandlung der Auffassung der Esterverseifung als Ionenreaktion gemacht habe, muss ich vollinhaltlich aufrecht halten. Aber auch bei richtiger Durchführung wird die Annahme, dass die Esterverseifung analog der Hydrolyse auf Ionenreaktionen zurückzuführen sei, kaum brauchbar sein; denn sie ist schwerlich in Einklang zu bringen mit zwei durch die Versuche wahrscheinlich gemachten Sätzen, nämlich mit dem Satz, dass die Verseifung durch Wasser zwar bei Karbonsäureestern, aber nicht bei Sulfonsäureestern durch Wasserstoffionen katalytisch beschleunigt wird, und mit dem Satz, dass bei Karbonsäureestern die Verseifungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Wasserstoffionen ist. Aus diesen Gründen wird sie auch insbesondere zur Erklärung der Katalyse kaum brauchbar sein.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Über das Gasdruckgesetz zwischen 75 und 150 mm Quecksilber.

Von

Lord Rayleigh[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

In einer kürzlich[2]) veröffentlichten Untersuchung habe ich mit Hilfe eines neuen Manometers das Verhalten von Gasen bei sehr niedrigen Drucken, welche bis 1·5 mm Quecksilber betrugen, geprüft und bin dabei zu dem Ergebnis gelangt, dass das Boylesche Gesetz zu einem hohen Grade der Annäherung verifiziert wurde. Indessen besteht ein grosser Sprung zwischen dem höchsten damals untersuchten Drucke und dem der Atmosphäre, dessen Überbrückung wünschenswert erschien. Das in der früheren Abhandlung beschriebene Neigemanometer war nicht für die Anwendung erheblich grösserer Drucke geeignet, wenigstens nicht, wenn wir die grössere verhältnismässige Genauigkeit, welche die Erhöhung des Druckes begleiten sollte, zu erreichen wünschten. Die folgende Mitteilung betrifft die Ergebnisse von Beobachtungen über das Gasdruckgesetz zwischen 75 und 150 mm Quecksilber, die nach einer anderen Methode gewonnen wurden. Man wird finden, dass das Boylesche Gesetz für Luft und Wasserstoff in weitestem Umfange verifiziert wird. Im Falle des Sauerstoffs ist die Übereinstimmung beträchtlich weniger befriedigend, und unabhängige Beobachtungen stimmen weniger gut überein. Aber auch hier beträgt die Abweichung vom Boyleschen Gesetze nur 1:4000, und sie kann vielleicht auf irgend eine Umsetzung zwischen dem Gase und dem Quecksilber zurückgeführt werden. Auch im Falle des Argons scheint die Abweichung, wenngleich sie sehr klein ist, oberhalb der Grenze der Versuchsfehler zu liegen. Ob die Unterschiede thatsächlich auf eine kleine Abweichung vom Boyleschen Gesetz oder auf einige von den Versuchsbedingungen

---

[1]) Aus den Transactions of the Royal Society of London **108**, 417—430 übersetzt von W. Böttger.

[2]) Diese Zeitschr. **37**. **712** (1901).

herrührende Komplikationen zurückzuführen sind, muss unbeantwortet bleiben.

Für Drucke, welche nicht viel weniger als eine Atmosphäre betragen, ist die Bestimmung mit der gebräuchlichen Quecksilbersäule unter Ablesen mit einem Kathetometer (nach Regnault) hinreichend genau. Aber die Schwierigkeiten dieser Methode beginnen zuzunehmen, wenn der Druck auf etwa $^1/_{10}$ Atmosphäre fällt. Die leitende Idee bei dieser Untersuchung bestand in der Vermeidung derartiger Schwierigkeiten durch die Verwendung von Manometern, die in einer besonderen Weise kombiniert wurden. Die Frage ist also die, ob der Druck eines Gases auf den doppelten Betrag steigt, wenn das Volum auf die Hälfte reduziert wird, und die Beantwortung erfordert zwei Manometer, welche Drucke angeben, die im Verhältnisse 2:1 stehen. Zu diesem Behufe können wir ein Paar voneinander unabhängiger Manometer benutzen, die möglichst ähnlich sind, und deren Ähnlichkeit durch Parallelschaltung — um eine in der Elektrik geläufige Bezeichnung zu benutzen — geprüft wird. Wenn das Manometer unten mit einem Behälter für Luft und oben mit einem anderen Behälter oder mit einem luftleeren Raume in Verbindung gesetzt wird, dann sollten sich die beiden Manometer gleichzeitig einstellen oder wenigstens mit solcher Annäherung, dass leicht eine entsprechende Korrektur angebracht werden könnte. Der Kürze halber wollen wir zunächst vollständige Gleichartigkeit annehmen. Wenn die beiden Manometer nunmehr hintereinander geschaltet werden, derart, dass das Gefäss mit dem niedrigen Drucke des ersteren mit dem Raume von höherem Drucke des zweiten in Verbindung steht, so stellt die Kombination ein Manometer vor, das zur Messung eines Druckes von doppeltem Werte geeignet ist.

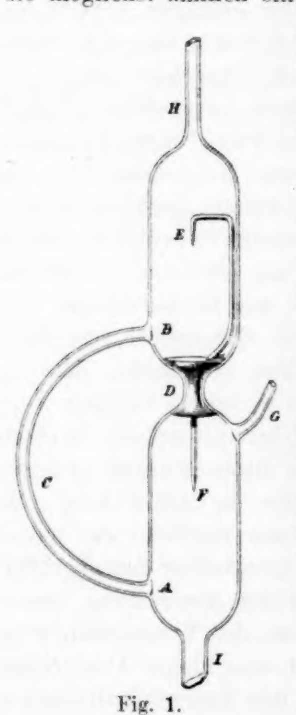


Fig. 1.

Die Manometer.

Die Konstruktion der Manometer ist im Prinzip demjenigen nachgebildet, welches ich bei meinen Untersuchungen über die Dichte von Gasen in ausgedehntem Masse benutzt habe, indessen sind die Einzelheiten natürlich sehr verschieden. In Fig. 1 sind *A* und *B* in $^3/_4$ der natürlichen Grösse

der untere, resp. obere Raum. Diese stehen sowohl durch einen kurzen Hals bei *D* wie durch die gebogene Röhre *ACB* in Verbindung. Durch den Hals ist der gläserne Messstab *FDE* geführt, welcher an beiden Enden nach unten in sorgfältig hergestellten Spitzen *E*, *F* endet. Der Stab wird nur bei *D* durch Cement gehalten, durch den der Verkehr vollständig abgesperrt wird, so dass der obere und untere Raum voneinander vollständig getrennt sind, wenn das gebogene Rohr Quecksilber enthält. Die Anwendung des Manometers ist ziemlich einleuchtend. Angenommen, es sei beispielsweise erwünscht, den Gasdruck in einem Gefäss, welches mit *G* kommuniziert, auf den des Manometers zu beziehen. Während sich in *C* Quecksilber befindet, wird *H* mit der Pumpe verbunden, bis im oberen Behälter ein Vakuum entsteht. Aus einem Schlauch und einem daran befestigten Reservoir wird durch *I* Quecksilber eingelassen, bis die Spitze *F* und ihr Bild in der Quecksilberoberfläche fast zusammentreffen. Trifft *E* mit ihrem Bilde zusammen, so ist der Druck bestimmt; sonst ist die Einstellung weiter fortzusetzen, bis die Spitzen mit ihren Bildern zusammentreffen, oder bis, wie wir sagen wollen, beide Quecksilberflächen eingestellt sind. Der Druck entspricht dann der Quecksilbersäule, von der Länge des Abstandes zwischen *E* und *F*. Die senkrechte Stellung von *EF* wird mit einem Bleilot festgestellt. Die Messstäbe erscheinen ziemlich dünn; es ist indessen zu beachten, dass die Apparate unter fast konstanten Bedingungen angewendet werden. Insoweit ein Gas mit einem anderen verglichen wird, kann die Beschränkung „fast“ thatsächlich unterbleiben. Das Zusammenfallen der Spitzen und ihrer Bilder wird mit Hilfe von vier Vergrösserungsgläsern mit 20 mm Brennweite beobachtet, welche in den entsprechenden Lagen befestigt sind.

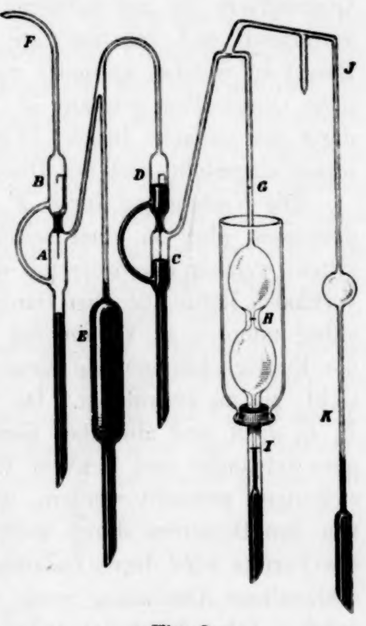


Fig. 2.

Allgemeine Anordnung des Apparats.

In Fig. 2 ist die Verbindung der Manometer untereinander und mit den Gasbehältern dargestellt. Das linke Manometer kann oben durch

F mit der Pumpe oder mit dem Gasvorrat in Verbindung gesetzt werden. Der untere Teil *A* steht mit dem oberen *D* des rechts davon befindlichen Manometers und mit dem eingeschalteten Reservoir *E* in Verbindung, welchem ebenso wie den Manometern von unten Quecksilber zugeführt werden kann. Der untere Teil *C* des zweiten Manometers ist mit dem Hauptreservoir verbunden. Dasselbe besteht aus zwei Kugeln, deren jede eine Kapazität von ungefähr 129 ccm hat, und die durch einen Hals mit sehr enger Bohrung verbunden sind. Die Marken, eine bei *G* oberhalb der oberen Kugel, eine zweite am Halse bei *H* und eine dritte *J* unterhalb der unteren Kugel sind derart vorgesehen, dass die eingeschlossenen Volume nahezu gleich sind.

Wenn das Quecksilber, wie die Figur zeigt, an der unteren Marke steht, so nimmt das Gas das zweifache Volum ein, und der entsprechende Druck hält dem Quecksilber in einem (dem rechten) Manometer das Gleichgewicht. In dem oberen Teile *D*, der durch *AB* mit der Pumpe kommuniziert, ist ein luftleerer Raum hergestellt. Durch Heben des Quecksilbers bis zur mittleren Marke wird das Volum auf die Hälfte vermindert und der benötigte Druck verdoppelt. Dem eingeschalteten Reservoir, welches nunmehr von der Pumpe durch das in *AB* befindliche Quecksilber getrennt ist, muss so viel Gas zugeführt werden, dass darin der einfache Druck (75 mm) besteht. Dann können beide Manometer eingestellt, und der Druck kann verdoppelt werden.

Die Verbindung durch *F* mit der Pumpe ist ganz frei von Hindernissen, aber an einer seitlichen Röhre ist ein Dreiweghahn vorgesehen, welcher einerseits mit dem Gasbehältnis, andererseits mit einer vertikalen Röhre, die über Barometerhöhe lang ist, und die unter Quecksilber mündet, in Verbindung steht. Durch diese Anordnung können die Entwickelungsgefässe ausgewaschen werden, wenn man nicht vorzieht, sie zu evakuieren. Die fünf nach unten führenden Röhren *A*, *E*, *C*, *J*, *K* sind alle über Barometerhöhe lang und endigen in geeignete Schläuche und Behälter für den Quecksilbervorrat. Solange Einstellungen gemacht werden, wird das Quecksilber in den Schläuchen von den Behältern durch Quetschhähne getrennt, und die Bemessung des Vorrats wird durch Zusammendrücken des Schlauches bewirkt. Die schliessliche Abmessung muss, wie ich in meiner früheren Abhandlung erwähnt habe, durch Schrauben besorgt werden, welche auf solche Teile der Schläuche wirken, die auf dem grossen hölzernen Quecksilbertragbrett flach aufliegen. Da die Einstellung ziemlich umständlich ist, ist eine bequeme Anordnung fast eine Notwendigkeit.

Der Nebenapparat.

Mit Hilfe dieser Manometer ist die Bestimmung des Drucks eine viel genauere als mit der üblichen Quecksilbersäule und mit dem Kathetometer, aber da die Drucke vorher bestimmt sind, liegt die Schwierigkeit bei der Messung der Volume. Das veränderliche Volum wird in die seitliche Röhre *JK* verlegt. Dasselbe wurde in halbe Kubikzentimeter eingeteilt, und zwar zunächst mit Hilfe von Quecksilber aus einer Bürette. Darauf wurden die engen Teile über und unter der Kugel (welche, wie wir bald sehen werden, allein von Bedeutung sind) mit einer gewogenen Quecksilbersäule, deren Volum ein halbes ccm betrug, und die in der Röhre ungefähr eine Länge von 80 mm einnahm, kalibriert. Die ganze Kapazität der Röhre zwischen der untersten und höchsten Marke betrug 20·5 ccm. Der Zweck dieses Teiles besteht in der Überwindung einer Schwierigkeit, die sich unvermeidbar in derartigen Apparaten darbietet. Das von dem Gase eingenommene Volum kann nicht auf die Kapazitäten beschränkt werden, die genau gemessen werden können. Zwischen der oberen Marke *G* und der auf *C* eingestellten Quecksilberfläche ist notwendigerweise ein Volum eingeschlossen, das nicht mit derselben Genauigkeit gemessen werden kann wie die Volume zwischen *G* und *H* und zwischen *H* und *I*. Der Nebenapparat ist in erster Hinsicht zur Messung dieses Volums bestimmt. Bei der folgenden Bezeichnungsweise bedeutet V_3 das Volum, welches eingeschlossen ist, wenn das Quecksilber bei *C*, *G* und an der obersten Marke *J* einsteht. Wir wollen annehmen, dass, um bei einer gegebenen eingeschlossenen Gasmenge das Manometer *CD*, dessen oberer Behälter luftleer ist, einzustellen, zu V_3 ein weiteres Volum, V_5, welches den grösseren Teil der Nebenröhre einnimmt, hinzugefügt werden muss, so dass das Gesamtvolum $V_3 + V_5$ beträgt. Wird auch das zweite Manometer in Benutzung gezogen, so muss das Volum auf die Hälfte vermindert werden. Zu diesem Zwecke wird das Quecksilber durch die Kugel getrieben, bis es irgendwo in der oberen Röhre steht. Das Gesamtvolum beträgt dann $V_3 + V_4$. Da:

$$V_3 + V_5 = 2(V_3 + V_4),$$

so erkennen wir, dass:

$$V_3 = V_5 - 2V_4,$$

woraus wir ersehen, dass V_3 bestimmt werden kann, wenn V_4 und V_5 bekannt sind. Es ist erforderlich, dass V_3, welches in meinem Apparat 19 ccm betrug, und der Inhalt der Nebenröhre annähernd übereinstimmen.

Allgemeiner Entwurf der Theorie.

Da die vollständige Berechnung wegen der zahlreichen Temperaturkorrektionen ziemlich kompliziert ist, soll für die bequemere Darlegung des Entwurfs der Theorie die Annahme gemacht werden, dass die Temperatur konstant ist, und zwar nicht nur zu einer bestimmten Zeit im ganzen Apparat, sondern auch zu den vier in Betracht kommenden verschiedenen Zeitpunkten. Wir werden sehen, dass es nicht erforderlich ist, das Boylesche Gesetz vorauszusetzen, nicht einmal für die Hilfsoperationen in der Nebenröhre.

V_1 ist das Volum der beiden grossen Kugeln zusammen zwischen I und G (ungefähr 258 ccm),

V_2 ist das Volum der oberen Kugel zwischen G und H,

V_3 ist das Volum zwischen C, G und der höchsten Marke J an der Nebenröhre,

V_4 ist das an dem oberen Teile von J von der höchsten Marke aus nach unten gemessene Volum,

V_5 ist das von der höchsten Marke aus gemessene Volum im Nebenapparat, einschliesslich der Kugel,

P_1 ist der kleine Druck (Höhe des Quecksilbers im rechtsseitigen Manometer),

P_2 ist der grosse Druck (die Summe der Quecksilberhöhen in beiden Manometern).

Während der ersten Operationen, wenn die grossen Kugeln in Benutzung sind, entspricht der Druck P_1 dem Volum $(V_1 + V_3 + V_5)$, und der Druck P_2 entspricht dem Volum $(V_2 + V_3 + V_4)$. Die Gasmenge ist die gleiche. Daher besteht die Beziehung:

$$P_1(V_1 + V_3 + V_5) = B.P_2(V_2 + V_3 + V_4), \tag{1}$$

wo B eine Zahl ist, die gleich der Einheit wird, wenn das Gas dem Boyleschen Gesetze folgt. Bei der zweiten Gruppe von Operationen mit einer verschiedenen Gasmenge, aber bei gleichem Drucke, steht das Quecksilber beständig bei G, und wir haben dann:

$$P_1(V_3 + V_5') = B.P_2(V_3 + V_4'). \tag{2}$$

Durch Subtraktion ergiebt sich dann:

$$P_1(V_1 + V_5 - V_5') = B.P_2(V_2 + V_4 - V_4'). \tag{3}$$

Aus dieser Gleichung ist V_3 eliminiert, und B wird durch P_1/P_2, und die thatsächlich gemessenen Volume V_1, V_2, $V_5 - V_5'$, $V_4 - V_4'$ ausgedrückt. Es ist wichtig, zu beachten, dass nur die Unterschiede $(V_5 - V_5')$, $(V_4 - V_4')$ in Betracht kommen. Der erste ist im unteren, der zweite im oberen Teile des Nebenapparates gemessen, während die

Kapazität der dazwischen befindlichen Kugel nicht von Bedeutung ist. Wenn die grossen Volume V_1 und V_2 nahe im richtigen Verhältnis stehen, hindert nichts, dass die beiden Unterschiede $V_5 - V_5'$ und $V_4 - V_4'$ sehr klein sind. Werden die Änderungen der Temperatur in Betracht gezogen, dann werden V_3, V_4 und V_5 nicht vollkommen eliminiert, aber sie treten mit Koëffizienten auf, welche sehr klein sind, wenn die Bedingungen hinsichtlich der Temperatur gut sind.

Thermometer.

Wie es sich oft ereignet, lag ein grosser Teil der experimentellen Schwierigkeiten bei der Temperatur. Die grossen Kugeln wurden in ein Wasserbad gebracht, das tüchtig umgerührt werden konnte; in dieser Hinsicht bestand keine besondere Beeinträchtigung der Genauigkeit. Die anderen Behälter konnten jedoch nicht so gut untergetaucht werden, und es kostete erhebliche Vorsicht, um mit Gewissheit zu erreichen, dass die angebrachten Thermometer die betreffenden Temperaturen mit hinreichender Genauigkeit zeigten. Für den Nebenapparat war ein Thermometer geeignet, welches an der Kugel angebracht und mit Baumwolle gut umwickelt war. Ein drittes Thermometer wurde für den von den Manometern eingenommenen Raum und für die von *C* nach *J* führende Röhre benutzt. Wegen der Nähe des Beobachters war die Schwierigkeit hier am grössten. Drei grosse Glasscheiben, zwischen denen sich Luftschichten befanden, wurden als Schirme benutzt, und wenn schon die Temperatur während der Beobachtungen notwendig stieg, so wurde angenommen, dass die Erhöhung in den Thermometerablesungen genau zum Ausdruck kommt. Eine einzige kleine Gasflamme, die den Apparat möglichst nicht direkt bestrahlen durfte, lieferte die erforderliche Helligkeit. Durch vier kleine Stücke von Spiegelglas, die an einer Wand hinter den Glasspitzen der Manometer befestigt wurden, wurde das Licht in geeigneter Weise reflektiert.

Hinsichtlich des Erfolges der Anordnung ist zu sagen, dass bei weitem der grösste Einfluss irgend eines Versehens in dem Schlussresultat eliminiert wird, da es sich nur um den Vergleich von Beobachtungen mit, resp. ohne die grossen Kugeln handelt. Jeder systematische Fehler, der im ersten Falle hinsichtlich der Temperatur der nicht versenkten Räume gemacht wird, wird im zweiten wiederholt und verliert so seine Bedeutung. Eine ähnliche Bemerkung betrifft jeden Fehler bei der Vergleichung der drei Thermometer unter einander.

Vergleichung der grossen Kugeln.

Diese Operation muss mit etwa derselben Genauigkeit ausgeführt werden, welche man beim schliesslichen Ergebnis erstrebt, wenngleich zu beachten ist, dass ein Fehler sich nur zur Hälfte seines verhältnismässigen Betrages geltend macht, da es sich nicht um das Verhältnis der Kapazitäten der beiden Kugeln handelt, sondern um das der Kapazität der oberen Kugel zur Kapazität der beiden Kugeln zusammen. Ist das Volum der oberen Kugel gleich der Einheit und das der unteren $(1+\alpha)$, so ist das Verhältnis, um das es sich für uns handelt, $2+\alpha:1$; von dem Verhältnis $2:1$ unterscheidet es sich um den proportionalen Fehler $\frac{1}{2}\alpha$.

Um die Kapazitäten möglichst gleich zu machen, und um den bestehenden Unterschied zu ermitteln, wurde die doppelte Kugel vertikal befestigt und oben mit einer Töplerpumpe, unten mit einem Hahn, wie er für eine Quecksilberbürette benutzt wird, in Verbindung gebracht. Die „Marken" wurden durch Metallringe, welche Röhren von 3 mm Weite zu umfassen vermögen, vorgesehen und fest angekittet; an dem unteren Rande konnte das Quecksilber wie in Barometern mit gewöhnlicher Ablesung eingestellt werden. Ferner wurde ein Messgefäss mit einem verlängerten, aus gleichförmigem, 6 mm weitem Rohre bestehenden Halse hergestellt, welcher etwa die gleiche Kapazität wie die Kugeln hatte. Die bei gegebener Temperatur zur Füllung der oberen Kugel zwischen den beiden Marken benötigte Menge Quecksilber wurde aus dem Hahn in diese Flasche gelassen. Nach Entfernung von Luftblasen wurde die Flasche in ein Wasserbad gebracht und die Temperatur verändert, bis das Quecksilber an einer bestimmten Marke am Halse der Flasche stand. Darauf wurde das bei der gleichen Temperatur zur Füllung der unteren Kugel zwischen der mittleren und der unteren Marke benötigte Quecksilber in der gleichen Weise gemessen. Als Mittel aus zwei Versuchen ergab sich, dass das Gefäss im zweiten Falle um 2·4° wärmer sein musste als im ersten, woraus folgt, dass die Kapazität der unteren Kugel ein wenig kleiner war. Nimmt man die verhältnismässigen Ausdehnungen von Quecksilber und Glas für einen Grad zu 0·00016 an, so ist der entsprechende Unterschied 0·00038. In dem schon erörterten Sinne ergiebt sich:

$$V_1 : V_2 = 2 - 0{\cdot}00038 = 1{\cdot}99962. \qquad (4)$$

Dieses Verhältnis sollte, soweit diese Messungen in Frage gezogen werden, auf wenigstens $\frac{1}{20000}$ genau sein; indessen bewirken Druckstörungen eine Ungenauigkeit von demselben Betrage.

Vergleichung der Manometer.

Ein einfaches Verfahren zur Vergleichung der Manometer besteht darin, sie parallel zu schalten, so dass die Drucke in den oberen und ebenso in den unteren Behältern gleich sind, und dann festzustellen, welche Neigung man dem längeren Messstab erteilen muss, damit die in Betracht kommende Länge gleich der des kürzeren und vertikal gehaltenen Stabes wird. Das Quecksilber kann dann auf alle vier Punkte eingestellt und die Gleichheit der so angeordneten Manometer wirklich erzielt werden. Es ist dann eine einfache Sache, durch Rechnung den entsprechenden Längenunterschied zu ermitteln, der besteht, wenn beide Messstäbe vertikal sind. Vorläufige Versuche dieser Art mit den Manometern, wenn sie auf getrennten Stativen mit Stellschrauben montiert und durch Gummischlauch verbunden waren, hatten ergeben, dass der Unterschied ungefähr $^1/_{800}$ betrug.

Es würde möglich sein, dieselbe geneigte Lage während des folgenden Gebrauches bei Serienschaltung der Manometer zu erhalten, nachdem man durch die Parallelschaltung die Abweichung von der Gleichheit ermittelt hat. Es wäre indessen in diesem Falle nicht ratsam, sich auf das zur Montierung benutzte Holzwerk zu verlassen. Bei meinen Versuchen wurden die Manometer mit den Messstäben auf jeden Fall vertikal gestellt. Diese Anordnung hat wenigstens den Vorteil, dass eine Veränderung der Stellung von geringerem Einfluss ist, und dass sie auch leichter beobachtet wird. Am Ende der Beobachtungen mit den verschiedenen Gasen stellte sich die Notwendigkeit heraus, die Manometer mit aller Genauigkeit zu vergleichen.

Zu diesem Zwecke wurden sie (ohne Gummischlauch) parallel verbunden; die oberen Behälter der beiden Manometer standen mit der Pumpe und die unteren mit den Gasbehältern *G I* in Verbindung. Wären die Längen der Messstäbe absolut gleich gewesen, so wäre dies leicht an der Möglichkeit kenntlich gewesen, den Druck des Gases und die Zuführung von Quecksilber zu den beiden Manometern so einzurichten, dass alle vier Quecksilberflächen gleichzeitig eingestellt werden konnten. Es ist ganz einleuchtend, dass keine derartige Einstellung möglich war, und es erwuchs daher die Aufgabe, den kleinen bestehenden Unterschied zu ermitteln. Wenn man das eine Manometer auf das andere beziehen wollte, musste entweder das Volum oder die Temperatur geändert werden.

Prinzipiell würde es vielleicht am einfachsten gewesen sein, das Volum konstant zu lassen und den zur Ausgleichung erforderlichen Temperaturunterschied (etwa einen halben Grad) zu bestimmen. Indessen

konnte die Temperatur des nicht versenkten (jetzt im Volum vergrösserten) Teils nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden, so dass ich es vorzog, das Volum zu verändern und auf abwechselnde Beobachtungen, vorwärts und rückwärts, um sicher zu sein, dass die mittlere Temperatur in den beiden zu vergleichenden Fällen nicht verschieden war, mein Vertrauen setzte. So waren bei einer Einstellung, welche sieben aufeinander folgende Beobachtungen umfasste, vier abwechselnde Einstellungen mit dem einen Manometer und drei mit dem anderen gemacht. Nach den Thermometerablesungen betrug die mittlere Temperatur im ersten Falle für das versenkte Volum 11·38° und für das (viel kleinere) nicht versenkte 12·76°. Im zweiten Falle waren die entsprechenden Temperaturen 11·39 und 12·80°, so dass die Unterschiede vernachlässigt werden konnten. Die Volumänderungen wurden in der Nebenröhre *JK* bewerkstelligt, und zwar betrug der mittlere Unterschied in den beiden Fällen 0·411 ccm. Man wird einsehen, dass beide Manometer zur Bestimmung des Volums immer unten eingestellt wurden. Das ganze Volum wurde zu 294 ccm angenommen, wovon ungefähr 258 ccm auf die Kapazität der im Wasserbad versenkten Kugeln *GI* kommen. Diesen Daten entsprechend, beträgt der proportionale Unterschied der Längen der Messstäbe, der dem entsprechenden Unterschied der oben bestimmten Volume gleich ist, 0·00140. Zwei andere ähnliche Beobachtungsreihen ergaben 0·00136, 0·00137; der angenommene Mittelwert ist 0·00138. Der Messstab des Manometers zur Rechten, Fig. 2, ist der längere.

Wie im Falle der Volume wird jeder Fehler bei dem obigen Vergleich bei der thatsächlichen Benutzung halbiert. Ist H_2 die Länge des Stabes im rechten Manometer, H_1 die Länge des Manometers zur Linken, so betrachten wir nur das Verhältnis $H_1 + H_2 : H_2$. Aus dem oben bestimmten Werte ergiebt sich:

$$\frac{H_1 + H_2}{H_2} = 1·99862. \tag{5}$$

Beobachtungen.

Wenn eine Beobachtungsreihe begonnen wurde, bestand der erste Schritt in der Beseitigung irgend eines Rückstandes von Gas durch Erzeugen eines hohen Vakuums im ganzen Apparat, indem das Quecksilber unter den Manometern und Kugeln gesenkt wurde. Nachdem man das Quecksilber bis in den obersten Teil der Töplerpumpe hatte steigen lassen, wurde das Gas, mit dem die Versuche angestellt werden sollten, zunächst unter einem Drucke von etwa 75 mm hinzugelassen.

Dasselbe erfüllte die Manometer, die Kugeln und einen Teil des Inhaltes vom eingeschalteten Gefäss *E*. Der Durchtritt durch das rechtsseitige Manometer wird dann dadurch verschlossen, dass das Quecksilber bis in die Nähe von *C* gehoben wird. Durch Heben des Quecksilbers von *I* zu *H* wird der Druck in der oberen Kugel verdoppelt. Der nächste Schritt besteht darin, dass die Verbindung zwischen *A* und *B* aufgehoben, und dass das Vakuum in *B* erneuert wird. Ist die entsprechende Gasmenge eingeschlossen, so kann jetzt eine Einstellung ausgeführt werden, indem das Quecksilber bei *A*, *C*, *H* und im Nebenapparat irgendwo im oberen Teile unter *J* steht. Kann, was fast sicher wegen der Enge des Messbereichs der Fall ist, keine geeignete Einstellung vorgenommen werden, dann ist es erforderlich, die Menge des Gases zu verändern. Dies kann in der Regel ohne Störung des Vakuums bewirkt werden, indem das Quecksilber bei *C* gesenkt und Gas in die gebogene Röhre *CD* entweder aus dem eingeschalteten Gefäss in die Kugeln oder, was vorzuziehen ist, in der umgekehrten Richtung eintreten gelassen wird. Sobald die Gasmenge richtig bemessen ist, schreiten die Beobachtungen rasch voran. In diesem Falle wurden gewöhnlich sechs Beobachtungen gemacht, die sich fast über eine Stunde erstreckten, während dessen die Temperatur immer anstieg, und aus dem Mittelwerte wurde eine Beobachtung abgeleitet.

Eine vollständige Reihe umfasste vier Beobachtungen mit den grossen Kugeln bei 150 mm Druck und vier bei 75 mm. Um diesen letzteren zu erreichen, musste das Quecksilber von *H* bis *I* und im Manometer zur Linken gesenkt werden; die Pumpe war in Thätigkeit, bis in *D* ein Vakuum bestand. Es erschien ratsam, eine Reihe der vier Einstellungen zu unterbrechen, beispielsweise nach zwei Beobachtungen bei 150 mm, vier bei 75 mm, und später das fehlende Paar bei 150 mm zu machen. Auf diese Weise konnte eine Probe auf die Menge des Gases gemacht werden, wovon etwas zufällig entweichen könnte, und ausserdem bestanden auch Vorteile hinsichtlich der Temperaturänderungen. Diese acht Beobachtungen mit den grossen Kugeln wurden mit vier solchen kombiniert, in denen der Nebenapparat allein in Gebrauch war, während das Quecksilber die ganze Zeit bei *G* stand. Von diesen bezogen sich zwei auf den Druck von 75 mm und zwei auf den von 150 mm. Schliesslich wurden die Mittel aus allen entsprechenden Beobachtungen genommen.

Die folgende Tabelle zeigt in den benutzten Benennungen die Zusammengehörigkeit von Volumen und Drucken:

I	V_1	θ_1	V_3	τ_1	V_5	t_1

II	V_2	θ_2	V_3	τ_2	V_4	τ_2
III	—	—	V_3	τ_3	V_5'	t_3
IV	—	—	V_3	τ_4	V_4'	τ_4

In der ersten Beobachtung ist V_1 das Volum der beiden grossen Kugeln und θ die Temperatur des Wasserbades, von einer benachbarten Temperatur aus als Normale gerechnet. V_3 ist das schon erörterte nicht gemessene Volum, dessen Temperatur τ_1 von dem oberen Thermometer angegeben wird. V_5 ist das (grössere) Volum im Nebenapparat, dessen Temperatur diejenige des niedrigeren Thermometers ist. In der zweiten Beobachtung ist V_2 das Volum der oberen Kugel und θ_2 ihre Temperatur. V_4 ist das Volum im Nebenapparat, dessen Temperatur ebenso wie diejenige von V_3 zu τ_2, die mittlere Ablesung des oberen Thermometers, angenommen wird. III und IV beziehen sich auf die entsprechenden Beobachtungen, bei denen die grossen Kugeln nicht gefüllt sind. Die Ablesung des Thermometers im Wasserbad ist in jedem Falle mit θ bezeichnet, diejenige am oberen Thermometer mit τ und die am unteren mit t. Die Temperatur der Quecksilbersäulen in den Manometern wird ebenfalls durch τ angegeben.

Zur Erläuterung der faktischen Werte sollen die Beobachtungen an Luft zwischen dem 28. Oktober und 5. November angeführt werden. Die Werte von V_1 und V_3 sind annähernde. Wie aus der Formel hervorgeht, erscheint V_3 mit einem kleinen Koëffzienten. Dies ist auch mit V_1 der Fall, ausgenommen in dem Verhältnis $V_1 : V_2$, wie bereits erwähnt worden ist. Wir haben:

$$V_1 = 258{\cdot}4, \qquad V_3 = 19{\cdot}05;$$
$$V_4 = 0{\cdot}810, \qquad V_5 = 20{\cdot}493;$$
$$V_4 - V_4' = 0{\cdot}0841, \qquad V_5 - V_5' = 0{\cdot}0266;$$
$$\theta_1 = -0{\cdot}077 \quad \theta_2 = -0{\cdot}059 \quad t_1 = 0{\cdot}257 \quad t_3 = 0{\cdot}141$$
$$\tau_1 = 0{\cdot}092 \quad \tau_2 = 0{\cdot}186 \quad \tau_3 = -0{\cdot}033 \quad \tau_4 = 0{\cdot}100.$$

Die Volume sind in ccm und die Temperaturen in Celsiusgraden, von 14° an gerechnet, ausgedrückt.

Es wurde, und zwar gewöhnlich mit Erfolg, versucht, alle Temperaturunterschiede klein zu halten und besonders den Unterschied zwischen θ_1 und θ_2. Es ist ebenfalls wünschenswert, die Gasmengen in den beiden Fällen so zu bemessen, dass $V_4 - V_4'$, $V_5 - V_5'$ klein sind.

Die Reduktionen.

Die einfache Theorie ist schon erörtert worden, aber die wirklichen Reduktionen sind wegen der zahlreichen Temperaturkorrektionen ziemlich mühevoll. Letztere sind indessen nur klein.

Wir haben zunächst die Ausdehnung des Quecksilbers in den Manometern in Betracht zu ziehen. Wenn, wie nach (5) die beobachteten Höhen des Quecksilbers (bei derselben Temperatur) H_1 und H_2 sind, so erhalten wir für die entsprechenden Drucke $H/(1 + m\tau)$, wo $m = 0{\cdot}00017$ ist, oder in der schon benutzten Bezeichnungsweise ist:

$$P_1 = \frac{H_2}{1 + m\tau_1}, \quad \text{oder:} \quad \frac{H_2}{1 + m\tau_3}$$

und:

$$P_2 = \frac{H_1 + H_2}{1 + m\tau_2}, \quad \text{oder:} \quad \frac{H_1 + H_2}{1 + m\tau_4}.$$

Die Gasmenge, welche bei einem bestimmten Drucke ein bekanntes Volum einnimmt, ergiebt sich durch Division durch die absolute Temperatur. Daher ist jedes Volum entsprechend durch $1 + \beta\theta$, $1 + \beta\tau$, $1 + \beta t$ zu dividieren, wobei β der reziproke Wert der als Vergleichspunkt gewählten Temperatur in absoluter Zählung ist. Demgemäss hat β in dem obigen Beispiel für Luft (Seite 82) den Wert: $\frac{1}{273 + 17} = \frac{1}{287}$.
Unsere Gleichungen, die angeben, dass die Gasmengen beim einfachen und doppelten Drucke dieselben sind, nehmen demgemäss die Gestalt an:

$$\frac{H_2}{1 + mt_1}\left\{\frac{V_1}{1 + \beta\theta_1} + \frac{V_3}{1 + \beta\tau_1} + \frac{V_5}{1 + \beta t_1}\right\} = \frac{B(H_1 + H_2)}{1 + m\tau_2}\cdot\left\{\frac{V_2}{1 + \beta\theta_2} + \frac{V_3 + V_4}{1 + \beta\tau_2}\right\},$$

$$\frac{H_2}{1 + m\tau_3}\left\{\frac{V_3}{1 + \beta\tau_3} + \frac{V_5'}{1 + \beta t_3}\right\} = \frac{B(H_1 + H_2)}{1 + m\tau_4}\cdot\frac{V_3 + V_4'}{1 + \beta\tau_4}.$$

B ist die zu bestimmende Zahl, welche nach dem Boyleschen Gesetz mit eins identisch sein soll.

Durch Subtraktion leiten wir ab:

$$\frac{1}{(1 + m\tau_1)(1 + \beta\theta_1)} - \frac{B V_2 (H_1 + H_2)}{V_1 H_2 (1 + m\tau_2)(1 + \beta\theta_2)} =$$

$$= \frac{V_3}{V_1}\left\{\frac{B(H_1 + H_2)}{H_2(1 + m\tau_2)(1 + \beta\tau_2)} - \frac{B(H_1 + H_2)}{H_2(1 + m\tau_4)(1 + \beta\tau_4)}\right.$$

$$\left. - \frac{1}{(1 + m\tau_1)(1 + \beta\tau_1)} + \frac{1}{(1 + m\tau_3)(1 + \beta\tau_3)}\right\}$$

$$+ \frac{B(H_1 + H_2)V_4}{H_2 V_1}\left\{\frac{1}{(1 + m\tau_2)(1 + \beta\tau_2)} - \frac{1}{(1 + m\tau_4)(1 + \beta\tau_4)}\right\}$$

$$- \frac{V_5}{V_1}\left\{\frac{1}{(1 + m\tau_1)(1 + \beta t_1)} - \frac{1}{(1 + m\tau_3)(1 + \beta t_3)}\right\}$$

$$+ \frac{B(H_1 + H_2).(V_4 - V_4')}{H_2 V_1}\,\frac{1}{(1 + m\tau_4)(1 + \beta\tau_4)}$$

$$- \frac{V_5 - V_5'}{V_1}\,\frac{1}{(1 + m\tau_3)(1 + \beta t_3)}. \qquad (6)$$

Die ersten drei Glieder der rechten Seite, nämlich die mit V_3, V_4, V_5, verschwinden, wenn $\tau_1 = \tau_3$, $\tau_2 = \tau_4$ und $t_1 = t_3$ wird. Die kleinen Glieder werden nach Potenzen der kleinen Temperaturen (τ, t) entwickelt, ferner $\frac{B(H_1 + H_2)}{H_2} = 2$ gesetzt. Die fünf Glieder auf der rechten Seite nehmen dann die Gestalt an:

$$\frac{V_3}{V_1}\{(m+\beta)(\tau_1 - \tau_3 - 2\tau_2 + 2\tau_4) + \beta^2(2\tau_2{}^2 - 2\tau_4{}^2 - \tau_1{}^2 + \tau_3{}^2)\}$$

$$-\frac{2V_4}{V_1}\{(m+\beta)(\tau_2 - \tau_4) - \beta^2(\tau_2{}^2 - \tau_4{}^2)\}$$

$$-\frac{V_5}{V_1}\{m(\tau_3 - \tau_1) + \beta(t_3 - t_1) + \beta^2(t_1{}^2 - t_3{}^2)\}$$

$$+\frac{2(V_4 - V_4')}{V_1}\{1 - (m+\beta)\tau_4 + \beta^2\tau_4{}^2\}$$

$$-\frac{V_5 - V_5'}{V_1}\{1 - m\tau_3 - \beta t_3 + \beta^2 t_3{}^2\},$$

wobei $m\beta$ und m^2 vernachlässigt sind, β^2 hingegen nicht. Die Glieder vom zweiten Grade waren thatsächlich selten bemerklich.

Nehmen wir die oben angegebenen Daten für die Beobachtungen mit Luft vom 28. Oktober bis 5. November, so finden wir das Glied mit

V_3	$= -0{\cdot}000012$
V_4	$= -0{\cdot}000002$
V_5	$= +0{\cdot}000034$
$(V_4 - V_4')$	$= +0{\cdot}000652$
$(V_5 - V_5')$	$= -0{\cdot}000103$
	$+0{\cdot}000569$

Für das erste Glied auf der linken Seite von (6) finden wir:

$$\frac{1}{(1 - m\tau)(1 + \beta\theta_1)} = 1{\cdot}000256,$$

so dass: $$B = \frac{V_1 H_2 (1 + m\tau_2)(1 + \beta\theta_2)}{V_2(H_1 + H_2)} \times 0{\cdot}999687,$$

oder, wenn die numerischen Werte aus (4) und (5) eingeführt werden:

$$B = 1{\cdot}00002.$$

Die Abweichung vom Boyleschen Gesetz ist ganz unmerklich.

Es soll hervorgehoben werden, dass ein Wert von B, der grösser als eins ist, eine grössere Kompressibilität anzeigt, wie es beim Kohlendioxyd unter einem Drucke von einigen Atmosphären der Fall ist.

Resultate.

Es erübrigt nur noch, die Resultate anzuführen. Zum Überfluss sei noch erwähnt, dass alle Gase sorgfältig getrocknet wurden.

Luft.

Datum:	*B.*
April 15—29, 1901	0·99986
Mai 22—28, 1901	1·00003
Oktober 28 — November 5, 1901	1·00002
Mittel	0·99997

Wasserstoff.

Juli 6—13, 1901	0·99999
„ 16—23, 1901	0·99996
Mittel	0·99997

Der Wasserstoff wurde zunächst durch Palladium absorbiert, von welchem er durch Erwärmen nach Erfordernis ausgetrieben wurde.

Sauerstoff.

Juni 7—17, 1901	1·00022
Juni 21 — Juli 1, 1901	1·00044
September 18—30, 1901	1·00005
Oktober 10—18, 1901	1·00027
Mittel	1·00024

Zu den ersten beiden Beschickungen mit Sauerstoff wurde Gas benutzt, welches durch Erhitzen von Kaliumpermanganat, das in einer an den sonstigen Apparat angeschmolzenen Glasröhre enthalten war, benutzt. Das Gas wurde wie üblich mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur dritten und vierten Füllung wurde der Sauerstoff aus Kaliumchlorat hergestellt und war über Wasser aufbewahrt worden.

Stickstoffoxydul.

Juli 31 — August 5, 1901	1·00059
August 8—24, 1901	1·00074
Mittel	1·00066

Argon.

Dezember 28, 1901 — Januar 1, 1902	1·00024
Januar 2—9, 1902	1·00019
Mittel	1·00021

Das Argon war einem Vorrat entnommen, der vor einigen Jahren sorgfältig gereinigt worden war, und der seitdem über Quecksilber gestanden hatte. In diesem Falle beziehen sich die beiden angeführten Beobachtungsreihen auf dieselbe Gasprobe im Apparat. In allen anderen Fällen wurde das Gas für eine neue Beobachtungsreihe erneuert.

Hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate wurde angenommen, dass systematische Fehler $^1/_{10000}$ nicht überschreiten würden. Bei dem Vergleich eines Gases mit einem anderen wird die Mehrzahl der systematischen Fehler eliminiert, und das Mittel aus zwei oder drei Reihen sollte innerhalb des oben erwähnten Verhältnisses genau sein. Dass Stickstoffoxydul stärker kompressibel sein würde als dem Boyleschen Gesetz entsprechend, ist nicht überraschend, aber es scheinen auch im Falle des Sauerstoffs und Argons Abweichungen zu bestehen. Ob diese Unterschiede als thatsächliche Abweichungen vom Boyleschen Gesetze anzusehen sind, oder ob sie auf irgend einer mit dem Glase oder mit dem Quecksilber in Zusammenhang stehenden Komplikation beruhen, kann nicht entschieden werden. In jedem Falle sind sie sehr klein. Man wird bemerken, dass die den Sauerstoff betreffenden Zahlen nicht so übereinstimmend sind, als sie sein sollten. Ich bin indessen nicht in der Lage, eine Erklärung vorzuschlagen, und die Abweichungen sind wohl kaum gross genug, um die Grundlage für eine weitere Untersuchung zu liefern.

Wenn wir uns mit einer Genauigkeitsgrenze von 1 : 50000 begnügen, so können wir sagen, dass Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Argon bei den fraglichen Drucken und bei den gewöhnlichen Temperaturen (10—15°) dem Boyleschen Gesetze folgen.

Während der Untersuchung bin ich erfolgreich von Herrn Gordon unterstützt worden, dem ich meinen Dank ausdrücken möchte.

Über die chemische Dynamik und über das chemische Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht.

Von

Meyer Wilderman[1], Ph. D. B. Sc. (Oxon).

(Mit 5 Figuren im Text.)

Seit der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts haben sich die Lehren von chemischen Gleichgewichten und von chemischen Vorgängen zu einem besonderen Gebiete der Wissenschaft entwickelt. Das allgemeine Gesetz, welches die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion und des chemischen Gleichgewichts in homogenen Systemen beherrscht, ist nunmehr erkannt als das Gesetz der Massenwirkung[2]). Das Gesetz, welchem die Geschwindigkeit physikalischer oder molekularer Umwandlungen in heterogenen Systemen unterliegt, erweist sich auch als ein solches von allgemeinem und einfachem Charakter: die Geschwindigkeit ist der Berührungsfläche der Stoffe, die sich umsetzen, und der Entfernung des Systems vom Gleichgewicht direkt proportional[3]). Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und die Gleichgewichte in heterogenen Systemen sind nicht Erscheinungen von grundsätzlich verschiedenem Charakter; die Gesetze, welche die Erscheinungen darstellen, sind nur Kombinationen der beiden anderen erwähnten Gesetze[4]). Die Gesetze, welche das Gleichgewicht betreffen, haben ihre rationelle Ermittelung und Begründung durch die Untersuchungen von Horstmann und in erster Linie durch W. Gibbs und van't Hoff erfahren. Die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen Systemen sind thermodynamisch durch van't Hoff behandelt worden. Bei all den genannten Untersuchungen stellen sich die Erscheinungen chemischer

---

[1]) Nach einer der Roy. Soc. vorgelegten Mitteilung übersetzt von. W. Böttger.

[2]) Wilhelmy, Harcourt und Esson, Guldberg und Waage, van't Hoff.

[3]) M. Wilderman, Diese Zeitschrift **30**, 341 (1899) und besonders Philos. Mag. Juli 1901.

[4]) Siehe dieselbe Abhandlung in dieser Zeitschr. **30**, 341 (1899).

Umsetzung und des chemischen Gleichgewichts als Resultanten der den Stoffen eigentümlichen Eigenschaften heraus, welche immer in denselben bestehen und von ihnen unzertrennlich sind, und die wir gewöhnlich chemische Affinität oder chemisches Potential nennen.

Nach unseren Erfahrungen kann indessen ein System in einen Zustand der Umsetzung gebracht werden, neue Systeme, neue Gleichgewichte können hergestellt werden, wenn Energie aus einer äusseren Quelle, wie Licht oder Elektrizität, dem Systeme zugeführt wird. Die Wirkung eines elektrisches Stromes auf ein chemisches System unterliegt dem Faradayschen Gesetz der Elektrolyse. Die thermodynamische Verknüpfung zwischen chemischer und elektrischer (und Gravitations-) Energie ist durch W. Gibbs gegeben worden.

Welches sind jedoch die Gesetze, die die Geschwindigkeit chemischer Umsetzung und das chemische Gleichgewicht beherrschen, die durch den Zutritt von Licht zu dem System bedingt (nicht nur beeinflusst) werden? Ist die Geschwindigkeit direkt proportional dem Betrage der zugeführten oder durch das System in der Einheit der Zeit absorbierten strahlenden Energie, unabhängig von den reagierenden Massen oder Konzentrationen, d. h. haben wir ein Gesetz zu erwarten, welches dem Faradayschen analog wäre? Oder ist die Reaktionsgeschwindigkeit irgend eine Funktion der reagierenden Massen? Durch welche Gesetze wird das chemische Gleichgewicht bei Zutritt von Licht beherrscht? Es ist einleuchtend, dass zur Beantwortung dieser Probleme sorgfältige Versuche, quantitative, direkt auf die in Frage stehenden fundamentalen Punkte gerichtete Messungen absolut unentbehrlich sind, und für die rationelle Erklärung der fundamentalen, durch Versuche begründeten Verhältnisse wäre die Hilfe der thermodynamischen Prinzipien heranzuziehen.

Die experimentelle Untersuchung, mit der im Davy-Laboratorium der Royal Institution im Jahre 1898 begonnen wurde, erwies sich von sehr erheblicher Schwierigkeit, indem sich daran die Lösung einer Reihe anderer Probleme schloss, welche ausserhalb des unmittelbaren Zweckes lagen. Erst nach zweiundeinhalbjähriger vorläufiger Arbeit gelang es mir zum erstenmal, Resultate zu erhalten, die eine sichere Einsicht in die Natur der in Frage stehenden Erscheinungen gestatteten.

Von den Hunderten von Reaktionen, die erfahrungsgemäss durch Licht bewirkt oder beeinflusst[1]) werden, ist nicht ein halbes Dutzend für quantitative Messungen geeignet. Die benutzte Reaktion soll nur

[1]) Eders Handbuch der Photographie.

durch Licht bedingt und bewirkt und nicht nur dadurch beschleunigt werden; sie muss aufhören, sobald die Lichtquelle entfernt wird, d. h. die in Betracht gezogene Erscheinung muss in ihrer reinsten Form studiert und nicht auch durch andere Erscheinungen kompliziert werden. Die Reaktion von Bunsen und Roscoe: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, gehört zu dieser Klasse von Reaktionen, aber sie kann aus mehreren Gründen nicht benutzt werden, in erster Linie deshalb nicht, weil die chemische Umsetzung von keiner Volumänderung begleitet wird. Die von mir schliesslich gewählte Reaktion ist die von Davy erkannte der Bildung von $COCl_2$: $CO + Cl_2 = COCl_2$. Diese Reaktion ist mit einer Volumänderung verbunden, indem ein Volum CO und ein Volum Cl_2 ein Volum $COCl_2$ geben. Daher konnte die Geschwindigkeit der Reaktion ununterbrochen durch die Veränderung des Manometers verfolgt werden, das mit der Glaskugel oder mit dem Quarzgefäss, welches die beiden Gase enthielt, verbunden war. Die beiden Gase CO und Cl_2 wurden in trockenem Zustande benutzt. Unter diesen Bedingungen setzt die Reaktion nur mit einer kleinen Geschwindigkeit ein, so dass vor der Untersuchung dieser Reaktion das Problem gelöst werden musste, eine kräftige Lichtquelle (250—500 Kerzen) zu konstruieren, die hinsichtlich der Intensität und der Zusammensetzung jede gewünschte Zeit konstant bleiben, und die gleichzeitig sehr wirksam sein würde. Das Sonnenlicht konnte nicht benutzt werden, und das Bogenlicht ist sowohl in der Intensität und Zusammensetzung veränderlich. Dr. Ludwig Mond schlug für diesen Zweck die Anwendung von Acetylenlicht vor. Nachdem ich den „Icanto“ Acetylenentwickler von Thorn und Hoddle verbessert hatte, so dass derselbe keine grösseren Veränderungen im Druck als $1^1/_2$ anstatt 10 $^0/_0$ geben würde, und nachdem ich weiterhin einen besonderen Brenner konstruiert hatte, der auf dem Raume von etwa einem Zoll eine vollkommen reine, rauchlose kreisförmige Flamme von 250 (oder 500 Kerzenstärke, resp. mehr) giebt, schränkte ich die Veränderungen in der Intensität und Zusammensetzung der Flamme durch die Anwendung einer mechanischen Reguliervorrichtung und durch besondere Sorgfalt bei der Entfernung der Luft aus dem Entwickler auf etwa 1—1·5$^0/_0$ ein. Durch eine Thermosäule, Galvanometer, Regulierhahn etc. konnte die Intensität des Lichtes leicht auf $^1/_{10}$ $^0/_0$ eingestellt werden. Ich benutzte eine Thermosäule nach Rubens und traf besondere Massnahmen, dass die Angaben übereinstimmend waren, und dass die thermoelektromotorische Kraft im Dunkeln nicht mehr als 1—2 mm betrug, auch dann nicht, wenn der Raum durch das starke Licht des Acetylenbrenners viele Stunden hindurch geheizt wurde. Das angewendete

Galvanometer war ein empfindliches Cromptoninstrument nach dem d'Arsonvaltypus. Die Flamme wurde auf $^1/_{10}\,^0/_0$ eingestellt, obgleich durch den Gebrauch eines empfindlicheren Galvanometers (etwa eines Nalder und Bros) oder durch eine Thermosäule mit 1 qdm Fläche an Stelle eines solchen mit 2 qcm eine sehr viel grössere Genauigkeit hätte erreicht werden können.

Die beobachtete Intensität des Lichtes wurde ferner durch die Ausschläge des Crompton mit Hilfe eines Clarkelements und geaichte Manganinwiderstände gemessen.

Da sich herausgestellt hatte, dass ausserordentlich kleine Spuren von Luft oder Wasserdampf, welche mit den gewöhnlichen chemischen oder physikalischen Hilfsmitteln nur äusserst schwierig festzustellen sind, vollständig hinreichen, um die Geschwindigkeit der Verbindung von Cl_2 und CO zu verkleinern oder zu vergrössern, so mussten für die Herstellung von ganz reinem CO, resp. Cl_2 ganz besondere Vorsichtsmassregeln angewendet werden.

Das Kohlenoxyd wurde in der von Lord Rayleigh angegebenen Weise bereitet, nämlich aus Natriumformiat (35 g), zwei Teilen (200 g) Schwefelsäure und einem Teil (100 g) Wasser. Die weiteren Vorsichtsmassregeln waren die folgenden: Alle Gefässe wurden zunächst erhitzt und mit Hilfe einer Töplerpumpe auf 0·01 mm evakuiert; alle Flüssigkeiten, die benutzt wurden, wurden zunächst im Vakuum erhitzt, um die Luft, Kohlendioxyd u. s. w. auszutreiben. Um das entwickelte Kohlenoxyd von den letzten Spuren Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd zu befreien, wurde das Gas durch eine luftfreie Lösung von Kaliumhydroxyd geschickt, dann durch ein U-Rohr, welches festes Kaliumhydroxyd, und durch ein langes Rohr, welches Phosphorpentoxyd enthielt. Der erste Anteil des gewonnenen CO wurde verworfen; nachdem alle Gefässe nochmals erhitzt und evakuiert worden waren, wurden die Gefässe dann wieder mit Kohlenoxyd gefüllt; vor jedem Versuch am Licht wurde das Kohlenoxyd zuerst aus allen Gefässen entfernt und neues Gas bereitet. Für die Versuche konnte nur ganz frisch hergestelltes Kohlenoxyd benutzt werden.

Das Chlor wurde durch Erhitzen von vollkommen reinem und trockenem Kuprichlorid ($CuCl_2$) bereitet, welches frei von Salzsäure war, die davon fast auf keine Weise zu entfernen ist, wenn sie erst einmal entstanden ist. Das Kuprichlorid wurde aus gefälltem Kupfer und trockenem Chlor hergestellt. Das Kupfer wurde zunächst in einer an den Enden ausgezogenen Röhre in einem Wasserstoffstrom reduziert; der Wasserstoff wurde durch Evakuieren entfernt. Ein trockener Strom

von gewaschenem und sorgfältig getrocknetem Chlor wurde zunächst in der Kälte über das Kupfer geleitet, darauf unter Erhitzen des Kupfers auf etwa 250°; dann wurde die Röhre an den beiden ausgezogenen Enden abgeschmolzen. Später wurde die Röhre mit einer anderen Röhre, welche Phosphorpentoxyd enthielt, in Verbindung gesetzt.

Die Gefässe, in denen Chlor und Kohlenoxyd hergestellt wurden, wurden mit dem Quarzgefäss oder der Glaskugel, in der die Gase dem Lichte ausgesetzt wurden, durch Kapillarröhren verbunden, das Quarzgefäss oder die Glaskugel war mit einem Manometer verbunden, dessen Quecksilber gegen die Einwirkung des Chlors durch eine Schicht von konzentrierter, luftfreier Schwefelsäure in dem Ende der Kapillare geschützt war. Das Quarzgefäss bestand aus einem kurzen Glascylinder mit Glasrändern, an welchen zwei Quarzfenster befestigt waren; es enthielt ein Thermoelement zur Bestimmung der Temperatur des Gases während der Umsetzung. Ehe die Gase in das Quarzgefäss gebracht wurden, wurde dieses, das Manometer u. s. w. evakuiert und erhitzt und mit Kohlenoxyd gewaschen; nachdem das Chlor und Kohlenoxyd vollkommen wieder entfernt waren (das Chlor mit Hilfe einer entfernbaren Pumpe), wurden die Gefässe wiederum erhitzt und auf 0·01 mm evakuiert; das Chlor und Kohlenoxyd wurden (wegen der Eigentümlichkeit der Induktionsperiode) dann wieder im Dunkeln frisch hergestellt, unter besonderen Umständen in das Quarzgefäss eingeführt und hier mit einer Handgebläseflamme eingeschmolzen.

Das Quarzgefäss wurde dann mit dem Manometer in ein grosses Wasserbad von konstanter Temperatur gebracht, hinter ein Quarzfenster gestellt und dort dem Acetylenlichte ausgesetzt. Nach geeigneten Zeiträumen wurden die Temperatur des Bades (auf 0·01°), die Höhe der Quecksilber- und Schwefelsäuresäule im Manometer (mit dem Kathetometer) der Barometerdruck und die Temperatur (mit dem Nonius) und die Lichtintensität (d. h. die Ausschläge der Galvanometers durch die Rubenssche Thermosäule und die thermoelektromotorische Kraft desselben) beobachtet. Damit konnte die Menge des gebildeten $COCl_2$ genau festgestellt werden, resp. die zu jeder Zeit τ in dem Gemisch vorhandene Menge CO und Cl_2.

Auf diesem Wege erhielt ich verlässliche und hinreichend regelmässige Kurven (s. Diagramm), welche eine Untersuchung der fraglichen Erscheinung zuliessen. Werden die Zeiten τ (Minuten) als Abscissen und die x oder die zu den Zeiten t gebildeten Mengen von $COCl_2$ in mm Druck als Ordinaten aufgetragen, so erhalten wir die Kurven der Tabellen 2, 3, 4 und 5. Die Veränderung von x mit τ, oder $dx/d\tau$

ergiebt die Geschwindigkeit der Bildung von $COCl_2$ aus CO und Cl_2. Jede einzelne der obigen Kurven stellt ein und dasselbe System dar.

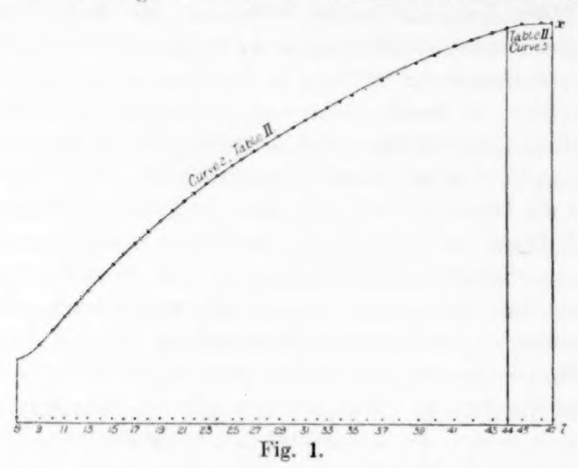


Fig. 1.

Die Kurve 1, die Kurven 2 und 3, 4 und 5 der Tabelle 2 stellen die Ergebnisse dar, die für dasselbe System in drei aufeinander folgenden

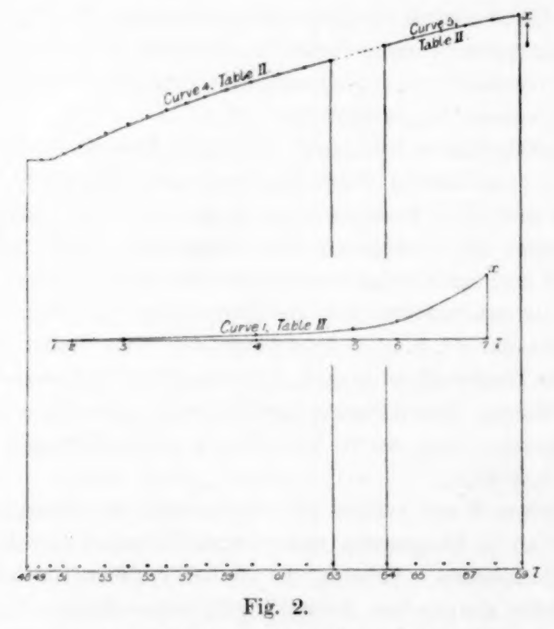


Fig. 2.

Tagen erhalten wurden, als die Reaktion der Vereinigung von Cl_2 und CO weiter fortgesetzt wurde. Ebenso beziehen sich von den übrigen

Tabellen (1) und (2) für jede Tabelle auf zwei aufeinanderfolgende Tage. Die Untersuchung der obigen Kurven ergab, dass die Integralgleichung:

$$\frac{1}{A-B}[\log(A-x_1)-\log(A-x_2)+\log(B-x_2)\tau\log(B-x_1)]:(\tau_2-\tau_1)=K$$

den Reaktionsverlauf nach der Induktionsperiode ganz befriedigend dar-

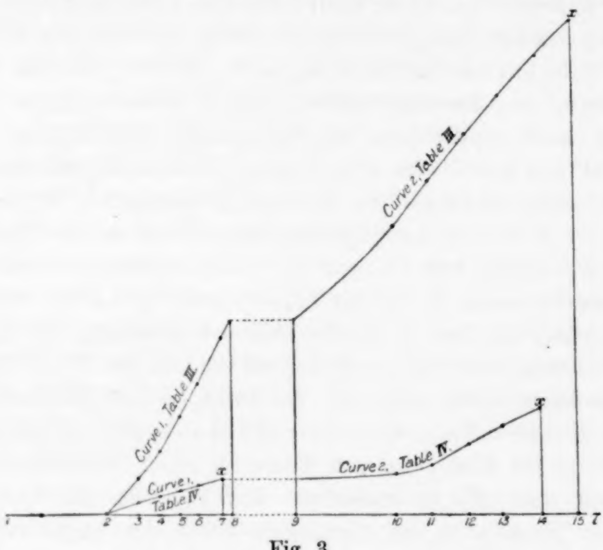


Fig. 3.

stellt. Die Induktionsperiode war vorüber, z. B. bei Beobachtung (9) in Kurve (2), Tabelle 2, in Kurve (4), Tabelle 2, bei Beobachtung (51) in Kurve (1), Tabelle (3) bei (4), in Kurve (2), Tabelle 3 bei (10) u. s. w.

In der obigen Integralgleichung sind A und B die am Anfang vor dem Stattfinden der Reaktion vorhandenen Mengen Cl_2 und CO (z. B.: $A =$ 502·4 mm Partialdruck, $B =$ 109·7 mm Partialdruck in dem Gasgemisch der Tabelle 2 und $A = 227{\cdot}7$ mm, $B = 343{\cdot}6$ mm in Tabelle 3 u. s. w.); $A - x$ und $B - x$ sind die zur Zeit τ in dem System vorhandenen Mengen von Cl_2 und CO, K ist eine Konstante.

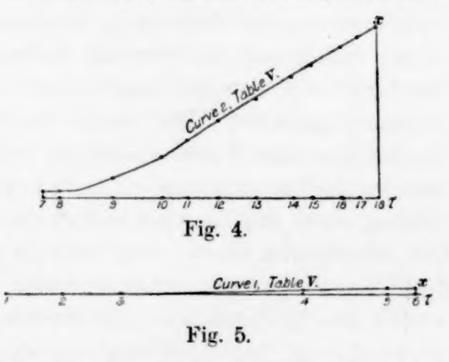


Fig. 4.

Fig. 5.

Die Differentialgleichung, welche das Gesetz der Geschwindigkeit

einer chemischen Reaktion im Lichte darstellt, ist somit:

$$dx / d\tau = K(A - x)(B - x),$$

d. h. die Geschwindigkeit der Verbindung von Chlor und Kohlenoxyd im Licht, oder die Geschwindigkeit der Bildung von $COCl_2$ ist zur Zeit τ dem Produkt der reagierenden Mengen zur Zeit τ direkt proportional. Da die chemische Reaktionsgleichung lautet: $1 Cl_2 + 1 CO = 1 COCl_2$, so hat die Gleichung für den Vorgang im Licht die gleiche Form, welche sie nach dem Gesetze der Massenwirkung haben müsste, falls derselbe Vorgang im Dunkeln nur als Resultante derjenigen inneren Eigenschaften der Stoffe stattfinden würde, die wir chemische Affinität oder chemisches Potential nennen. In der obigen Gleichung ist K die Geschwindigkeitskonstante, welche die Geschwindigkeit der Vereinigung von Cl_2 und CO unter gegebenen Versuchsbedingungen angiebt, wenn $A - x$ für $Cl_2 = 1$ und $B - x$ für $CO = 1$ ist. Es ist zu beachten, dass K in den obigen Gleichungen die Integralgeschwindigkeitskonstante für Acetylenlicht ist, da der Wert von K für jede Wellenlänge verschieden ist. Da indessen jede Wellenlänge eine Gleichung derselben Form $dx / d\tau = (K)(A - x)(B - x)$ hat, so bleibt die Gleichung für Licht, das aus mehr als einer Wellenlänge besteht, dieselbe. K oder (K) ist ausserdem eine Funktion der Intensität des Lichtes, der Temperatur, der chemischen Natur der reagierenden Stoffe und des umgebenden Mediums.

Die Vereinigung von CO und Cl_2 liess ich in dem Versuch, auf den sich Tabelle 2 bezieht, bis zu $80{\cdot}66\%$ des Gesamtumsatzes und in dem der Tabelle 3 entsprechenden Versuche zu $39{\cdot}16\%$ stattfinden. Bei Unterbrechung der Belichtung zu verschiedenen Perioden und bei erneuter Belichtung des Systems änderten sich die Induktionsperioden den Umständen gemäss, aber immer wurde dieselbe Geschwindigkeitskonstante gefunden. Dies zeigt, dass die obige Gleichung thatsächlich das fundamentale Gesetz ausdrückt, welchem die Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte unterliegt. Die beobachteten Ergebnisse lehren ferner, dass die Geschwindigkeit der Verbindung von Cl_2 und CO unmöglich durch ein Gesetz geregelt werden kann, das dem Faradayschen analog wäre, da diese Geschwindigkeit weder der Lichtmenge, die durch das System geschickt wird, proportional ist, noch der durch dasselbe in der Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge, indem die berechneten Werte, die eine Konstante hätten ergeben sollen, für Tabelle 2 von 25·2 auf 4·14 fallen und von 40 auf 18·6, und für Tabelle 3 von 509 auf 99 und von 187 auf 136.

Es werden ferner Beispiele von chemischen Gleichgewichten in homogenen Systemen im Licht angeführt, bei denen nur der eine der beiden entgegengerichteten Vorgänge im Lichte stattfindet, der andere im Lichte und im Dunkeln, und es wird gezeigt, dass, da ein chemisches Gleichgewicht, wie begründet worden ist, in einem homogenen System ein umkehrbares Gebilde vorstellt, in welchem die Geschwindigkeiten der beiden entgegengerichteten Vorgänge gleich werden, und da die Geschwindigkeit jeder Reaktion einzeln dem Gesetze der Massenwirkung folgt, durch die obigen Resultate der Beweis erbracht ist, dass das chemische Gleichgewicht in homogenen Systemen auch im Lichte dem Massenwirkungsgesetz folgen muss und nur folgen kann, wie es demselben im Dunkeln unterliegt.

Des weiteren werden auf Grundlage der angestellten Versuche die Erscheinungen der chemischen Induktion (wenn das System dem Lichte ausgesetzt wird, wie sie zuerst von Bunsen und Roscoe beobachtet worden ist) und der chemischen Deduktion (wenn das Licht vom System entfernt wird) behandelt wie auch die Induktions- und Deduktionsperioden der Energie. Ferner wird auf den ausserordentlichen Einfluss geringer Spuren von Luft und Wasserdampf auf die Geschwindigkeit der Reaktion hingewiesen (erstere verzögert, letzterer beschleunigt die Umsetzung).

Die Gesetze, welche chemische Gleichgewichte und die Geschwindigkeiten chemischer Vorgänge im Lichte regeln, sind auf experimentellem Wege abgeleitet worden, und sie sind formaler Natur. In einer jetzt in Vorbereitung befindlichen Abhandlung: „Über die Beziehung zwischen der durch ein System absorbierten Lichtenergie (oder der Energie elektrischer Wellen) und seiner chemischen, thermischen, mechanischen und anderen Energie“ werde ich zeigen, dass die hier zum erstenmal auf experimentellem Wege ermittelten Resultate, wie auch einige andere experimentelle Befunde, die auf andere Fundamentalfragen in anderen Wissensgebieten Bezug haben, neben anderen Dingen auf thermodynamischem Wege hergeleitet werden können, und dass sie eine notwendige Konsequenz der Thermodynamik sind. In der gleichen Weise ergeben sich die Induktions- und Deduktionsperiode als notwendige Folgerungen aus denselben allgemeinen thermodynamischen Begriffen. Diese Abhandlung wird in der nächsten Zeit mitgeteilt werden.

Die Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt.

Von

Ed. von Stackelberg.

Aus den Resultaten einer sehr sorgfältigen Experimentaluntersuchung zur Bestimmung der Lösungswärme des Kadmiumsulfats ($CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$) wird von H. B. Holsboer[1]) der Schluss gezogen, dass dem von ihm nach Angaben von Roozeboom und van Deventer eingeschlagenen Wege zur Ermittelung der „theoretischen Lösungswärme" der Vorzug zu geben ist vor einer von mir angewandten Methode.

Der Unterschied zwischen den beiden nach van Deventer und mir benannten Methoden wird (Seite 694 und 695) darin gesehen, dass nach ersterer die totalen Lösungswärmen (L_N) der Einheit des festen Stoffes in reinem Wasser (N Mol H_2O) bestimmt und aus diesen Werten durch eine Tangentenkonstruktion (oder entsprechende Berechnung) der gesuchte Wert (λ_s) abgeleitet wird, während nach der von mir bei vielen (nicht allzuleicht löslichen) Salzen befolgten Methode einerseits die partiellen Integrale ${}_1A_2 = \int_{n_1}^{n_2} \lambda . dn$, d. h. die Lösungswärmen von ($n_2 - n_1$) Mole in einer n_1 Mole enthaltenden Lösung experimentell bestimmt und andererseits nicht die Kurve der Funktion $L_N = f(N)$, sondern die des Differentialquotienten $\lambda_n = f(n)$ konstruiert und der Grenzwert hieraus extrapoliert wurde.

Die Entscheidung zu Gunsten der van Deventerschen Methode wird von H. B. Holsboer auf Grund seiner mit der direkten Bestimmung des Minimums in der Löslichkeitskurve des Kadmiumsulfats gut übereinstimmenden Berechnung dieses Minimums aus der Lösungswärme λ_s und meiner weniger zutreffenden Berechnung eines Minimums in der Löslichkeitskurve des Baryumbutyrats gefällt.

Indem ich hierauf einige Einwände vorbringen möchte, sehe ich zunächst davon ab, dass die einander gegenübergestellten Resultate nicht vergleichbar sind: ob die Lage des Minimums auf 1° oder 10°

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 691 (1902).

genau berechnet werden kann, hängt einerseits davon ab, wie flach die Kurve verläuft, und noch mehr von der Natur des Versuchsobjektes, sowie von den ausser der Lösungswärme in die Rechnung eingehenden Bestimmungsstücken — ich erwähne nur, dass ich mich darauf beschränkt habe, die spezifische Wärme des festen Butyrats aus der Koppschen Regel abzuleiten[1]). Dieser Wert, wie auch die scheinbare Molekularwärme des Gelösten können Fehler von $10\,^0/_0$ enthalten, wodurch die berechnete Temperatur des Minimums sich um 10^0 verschieben würde. Es lag mir auch nicht daran, durch diese Rechnung die Richtigkeit der extrapolierten Lösungswärme λ_s zu konstatieren, sondern nur zu zeigen, dass der Übergang von negativen zu positiven Lösungswärmen stetig erfolgt, als Beispiel für den Satz, dass empirische Löslichkeitskurven in der Nähe eines Minimums stetig verlaufen, d. h., dass ein Knick mit einer der Abscissenaxe zugekehrten Spitze nicht vorkommt.

Gegen die eingangs erwähnte Schlussfolgerung Holsboers wäre in erster Linie anzuführen, dass die im Text miteinander verglichenen Arbeitsmethoden in den beiden genannten experimentellen Beispielen (Kadmiumsulfat und Baryumbutyrat) gar nicht angewandt worden sind. Sowohl H. B. Holsboer als auch ich haben praktisch die für leicht lösliche Stoffe einzig richtige Methode angewandt, von konzentrierter Lösung ausgehend, die Verdünnungswärmen zu bestimmen und nur (mindestens) eine Messung der Lösungswärme im Zustande grösserer Verdünnung auszuführen. Dass hierin — und zwar besonders für Lösungen, die sich genügend leicht als übersättigte kalorimetrisch untersuchen lassen — ein Vorzug in der Versuchsanordnung besteht, ist durchaus anzuerkennen. Nur in letzterem Falle sind Extrapolationen vermieden.

Die Bestimmung von Verdünnungswärmen enthält überdiess auch den Vorzug, dass gerade bestimmte, nicht zu ausgedehnte Konzentrationsintervalle untersucht werden, ebenso wie durch die Messung der partiellen Lösungswärmen, die in einer einfachen Beziehung zu den Verdünnungswärmen stehen.

Der experimentelle Teil der Arbeiten Holsboers giebt also keinen Aufschluss über die beiden aufgeworfenen Fragen, nämlich erstens, ob die experimentell (aus Lösungs- oder Verdünnungsversuchen) erhaltenen Werte in einer Kurve der totalen Lösungswärmen L_N darzustellen und eine Tangentenkonstruktion nach Roozeboom auszuführen, bezw. ob die von mir gewählte graphische Extrapolation zulässig sei; und zwei-

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 560 (1898).

tens (namentlich in allen den Fällen, wo die Verdünnungswärmen sich wegen der relativ grossen Menge des Lösungsmittels in zu geringen Temperaturveränderungen äussern, oder wo übersättigte Lösungen der Untersuchung nicht zugänglich sind), ob die experimentelle Bestimmung der totalen Lösungswärmen im Gegensatz zur successiven Auflösung des festen Stoffes praktisch vorzuziehen sei.

Zu der ersten Frage glaube ich anführen zu können, dass zwischen der Ziehung einer Tangente an einer Kurve der integralen Funktion in der Nähe des Punktes der letzten Beobachtung und einer gewöhnlichen Extrapolation aus der abgeleiteten Kurve kein prinzipieller Unterschied besteht: beides ist ein „Schritt ins Dunkle", wenn der Punkt, für den die Tangente gezogen wird, nicht mehr im Bereich des experimentell Realisierbaren liegt. Eine grössere Sicherheit im graphischen Verfahren wird jedoch meines Erachtens mit der Kurve der abgeleiteten Funktion erzielt, schon weil diese Kurve von der geraden und der Abscissenaxe parallelen Linie (dem Bilde der idealen Lösungen ohne Verdünnungswärme) stärker abweicht[1]) und daher für das Verhalten der Lösung charakteristischer ist; auch setzt die Konstruktion nach Roozeboom ein Koordinatensystem voraus, worin die Abscissenaxe die Verdünnung repräsentiert (N Mol H_2O auf 1 Mol des Gelösten), so dass die realisierbaren Zustände zwischen N_s (Sättigung) und $N = \infty$ liegen und nicht zwischen 0 und n_s, wie bei dem von mir gewählten Verfahren. Ein Nachteil dieses letzteren ist freilich der Umstand, dass die direkt bestimmte partielle Lösungswärme ${}_1\Lambda_2 = \int_{n_1}^{n_2}\lambda dn$ als λ_n eingetragen werden muss, wobei die zugehörige Konzentration n nicht genau in der Mitte zwischen n_1 und n_2 zu liegen braucht. Doch ist auch dieses Verfahren, sofern es die erzielte experimentelle Genauigkeit erheischt, graphisch und analytisch vervollkommnungsfähig. In jedem Fall ist die Entscheidung über diese auch andere Gebiete berührende Frage nur auf analytischem Wege zu erzielen und nicht durch praktische Versuchsresultate zu erledigen. Am sichersten wäre es, für äquidistante Konzentrationsintervalle (Δn) die zugehörigen partiellen Lösungswärmen Λ zu bestimmen und die Differentialquotienten λ aus der bekannten Interpolationsformel abzuleiten[2]).

Für die thermochemische Versuchstechnik ist die zweite speziellere Frage nach der Arbeitsmethode bei der Bestimmung von Lösungswärmen

---

[1]) Vergl. die empirischen Gleichungen und Kurven für L und λ in dieser Zeitschrift **26**, 535, 542 und 544 (1898).

[2]) Nernst und Schönfliess 1895, 257.

von einigem Interesse. Hierzu ist vor allem zu bemerken, dass bei der Auflösung des festen Stoffes in reinem Wasser, sobald die Sättigung nahe erreicht ist, ganz ebenso ein langsamer Reaktionsverlauf eintritt, wie der von Holsboer bei meinen Versuchen angemerkte, nur dass in jenem Fall der Fehler weniger leicht zu bemerken ist und bei der Rechnung schwerer ins Gewicht fällt. Ist doch bei der Berechnung der „theoretischen Lösungswärme" die Differenz zweier Beobachtungsresultate in der Nähe der Sättigung zu bilden[1]), so dass der prozentische Fehler der direkt bestimmten Grössen N und L das aus der Differenz $\frac{N_2 L_1 - NL}{N_2 - N_1}$ gebildete Resultat um so schädlicher beeinflusst, als die Werte N_2 und N_1 näher bei einander liegen.

Überdies kann bei der Bestimmung der partiellen Lösungswärmen die Lösung selbst, zu der der aufzulösende Stoff zugesetzt wird, als Kalorimeterflüssigkeit dienen, während dieses bei der Auflösung der ganzen Menge in reinem Wasser wegen der allzugrossen Temperaturänderung meist nicht möglich ist. Die Substanzmengen sind daher bei derartigen Versuchen zu verkleinern: dem nicht mehr bestimmbaren Temperatureffekt einer während des Versuches nicht aufgelösten Menge entspricht bei meinen Versuchen ein geringer Bruchteil der zuletzt zugesetzten Menge Δn, bei den Bestimmungen der totalen Lösungswärme aber einem sehr wesentlichen Teil der Gesamtmenge n, auf dessen Temperatureffekt es gerade am meisten ankommt.

Aus diesen Erwägungen glaube ich den Schluss ziehen zu können, dass die Einwände gegen meine Arbeitsmethode nicht stichhaltig sind, und dass die von H. B. Holsboer bevorzugte Rechnungsmethode nicht zu genaueren Resultaten führt.

Rechnet man die Versuchsergebnisse Holsboers aus $L = f(N)$ um in $\lambda = f(n)$ $\left(\text{wobei } n = \frac{100}{N}\right)$, so fällt zunächst auf, dass die untersuchten Punkte der Kurve leider gerade zur Sättigung zu auseinander rücken: für die Intervalle von $n = 5{\cdot}5$ bis $7{\cdot}7$ ($\lambda = +283$), und von $7{\cdot}7$ bis $9{\cdot}1$ ($\lambda = -264$) — in welch letzterem Intervall bei $n = 8$ das Sättigungsgleichgewicht eintritt — ist nur je eine Beobachtung vorhanden, während für das Gebiet $n = 0$ bis $n = 1$ drei Werte bestimmt sind. Die λ-Kurve verläuft etwa von $\lambda_0 = 2600$ bis $\lambda_9 = -500$ annähernd

[1]) So wird von Holsboer (loc. cit. S. 709) λ_s für 15° bestimmt aus 15216—15215) : (15·35—15) = —3 Kal., was bei einem Fehler von nur 1‰ der Grössen N und L, die überdies graphisch interpoliert sind, eine Unsicherheit von ± 200 Kal. übrig lässt.

geradlinig, erst schwach konvex, dann etwas konkav zur Abscissenaxe, die sie etwa bei $n = 7{\cdot}8$ schneidet[1]).

Hieraus lässt sich folgern: erstens, dass die Verdünnungswärmen auch bei sehr verdünnten Lösungen nicht durch Null hindurch zu negativen Werten übergehen (vergl. S. 704), und zweitens, dass λ (für 15°) gerade im Sättigungspunkt $= 0$ oder etwas < 0 wird (ungefähr $= -100$ Kal.). Genaueres lässt sich aus dem Beobachtungsmaterial nicht ableiten, da eben nur die zwei Bestimmungen für die beiden oben genannten Intervalle vorliegen[2]).

Aus den Bestimmungen der spezifischen Wärme des Hydrats $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ und seiner Lösungen lässt sich ferner berechnen, dass λ_s bei abnehmender Temperatur um etwa 50 Kal. pro Grad zunimmt, so dass der Wert $\lambda_s = 0$ jedenfalls sehr nahe mit der aus der Löslichkeitskurve abgeleiteten Temperatur ihres Minimums zusammenfällt.

Das Vorzeichen von $\frac{\partial \lambda}{\partial t}$ ist dabei das entgegengesetzte zu dem für verdünnte Lösungen gültigen. Ein Verhalten, wie es bereits früher für andere Salze vorausberechnet und experimentell bestätigt worden ist[3]) und überall dort auftreten muss, wo die Löslichkeitskurve eines Salzes ein Minimum aufweist.

---

[1]) Die Vorzeichen sind hierbei elektrochemisch zu verstehen: negative Werte entsprechen Wärmeabsorptionen.

[2]) Vgl. die Anm. auf Seite 99. Auch die scheinbare Bestätigung des errechneten Wertes auf Seite 710 ist hinfällig, da die Lösungswärmen bei 5°, 10°, 20° und 25° aus den experimentellen Werten für 15° errechnet sind.

[3]) Diese Zeitschr. **20**, 166 (1896) und **26**, 544 (1898).

Reval, im Mai 1902.

Über die Einwirkung von radioaktiven Stoffen auf das Leuchten von Gasen.

Von

Alex. de Hemptinne[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Schon vor längerer Zeit[2]) habe ich gezeigt, dass ein Gas, welches in einer in Fig. 1 abgebildeten Röhre enthalten ist und in A der Einwirkung elektrischer Schwingungen, die zwischen den Platten P und P' erzeugt werden, unterworfen wird, bei einer gegebenen Entladungsweite unter einem bestimmten Drucke p leuchtend wird.

Unterwirft man das Gas der Einwirkung von X-Strahlen, so wird es bei einem anderen Drucke p' leuchtend, wo p' viel grösser als p ist.

In einer anderen Untersuchung[3]) habe ich dargelegt, dass die Wirkung der X-Strahlen mit dem Molekulargewicht der Stoffe wächst, wie die folgende Tabelle erkennen lässt.

	Molekulargewicht	Druck, bei welchem die Röhre leuchtend wird ohne	mit X-Strahlen	Zunahme in %
Wasserstoff	2	71	94	32·4
Sauerstoff	32	51	68	33·3
Methylalkohol	32	17·5	27·5	57·1
Äthylalkohol	46	16·5	26	57·5
Äther	74	14	24	64·3
Chloroform	119	10	18	80

In letzter Zeit habe ich durch die Gefälligkeit von Herrn Curie feststellen können, dass die radioaktiven Substanzen ebenso wie die X-Strahlen die Eigenschaft haben, Gase, welche der Einwirkung elektrischer Schwingungen unterworfen sind, leuchtend zu machen. Das Gas begann bei einem Drucke von 44 mm zu leuchten, wenn die radioaktive Substanz sich in der Nähe der Röhre A befand; ohne die Gegenwart der Substanz musste der Druck auf 33 mm erniedrigt werden, um

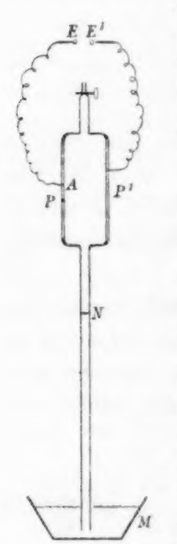
[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

[2]) Mémoire de l'Acad. de Belgique 1897, S. 8.

[3]) Diese Zeitschr. **26**, 165 (1898).

das Gas zum Leuchten zu bringen. Die Farbe des leuchtenden Gases ist rotviolett, und eigentümlicherweise ist die Farbe grünlichgelb, wenn die Erscheinung unter dem Einflusse der radioaktiven Substanz stattfindet.

Ich habe nicht die Zeit gehabt, die Wirkung auf andere Gase zu untersuchen, indessen ist es fast sicher, dass die Erscheinungen fast mit denen identisch sind, die bei den X-Strahlen beobachtet werden. Thatsächlich weiss man, dass die Absorption der verschiedenen Strahlen mit dem Molekulargewicht der Gase wächst; da sich andererseits der Einfluss der X-Strahlen mit dem Molekulargewicht ändert, so muss man schliessen, dass die Wirkung der X-Strahlen von ihrer Absorption herrührt. Dasselbe gilt zweifellos für die radioaktiven Substanzen.



Über einer grossen Metallplatte, von welcher Teslaschwingungen ausgehen, habe ich mit Hilfe von seidenen Fäden in horizontaler Lage eine lange Röhre von 1 m Länge und 3 cm Durchmesser, welche Luft unter einem Drucke von etwa 10 mm enthält, aufgehängt. Wenn die Röhre hinreichend nahe an die Platte gebracht wird, beginnt die Röhre zu leuchten; in dem Masse als die Röhre entfernt wird, wird die Erscheinung undeutlicher und hört schliesslich ganz auf. Wird alsdann eine radioaktive Substanz in die Nähe der Röhre gebracht, so sendet die Röhre in der Umgebung gelbliches Licht aus; die Ausdehnung der Erscheinung hängt von der Entfernung der grossen Röhre von der Platte ab. Wird die radioaktive Substanz der Röhre entlang bewegt, so findet ein Mitwandern der Leuchterscheinung statt.

Vorschlag, betreffend den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache.

Von

Hugh Marshall[1]).

Die grosse Aufmerksamkeit, welche in den letzten Jahren dem Studium umkehrbarer chemischer Reaktionen gewidmet worden ist, hat den Wunsch erweckt, besondere Zeichen für die Umkehrbarkeit der Vorgänge in die chemischen Gleichungen einzuführen. Es geschieht dies regelmässig in der Weise, dass man das Gleichheitszeichen durch zwei parallele und entgegengesetzt gerichtete Pfeile ersetzt. Dieses Symbol drückt in solchen Fällen nicht nur die Umkehrbarkeit eines Vorganges aus, sondern es hat zugleich die Bedeutung der Gleichsetzung wie das übliche Gleichheitszeichen.

Unglücklicherweise knüpfen sich verschiedene Übelstände an den Gebrauch dieses Zeichens. So, wie es gewöhnlich gedruckt wird, erscheint es einigermassen ungeschickt; werden dagegen die Pfeile weiter voneinander entfernt, so gelangt ihr Nebencharakter als Gleichheitszeichen nicht genügend zum Ausdruck. Ferner werden die Pfeile in Verbindung mit Formeln, namentlich in der organischen Chemie, häufig dazu verwandt, lediglich die Methoden und die Reaktionsstufen anzuzeigen, mittels deren ein Stoff aus einem anderen dargestellt werden kann. In solchen Fällen, bei denen den Nebenprodukten keine Beachtung geschenkt wird, besitzen die Pfeile nichts von dem Charakter einer Gleichsetzung. Eine Anzahl Beispiele hierfür finden sich in Richters „Organischer Chemie", darunter Fälle, wo entgegengesetzt gerichtete Pfeile, die dem Symbol für umkehrbare chemische Vorgänge sehr ähnlich sind, anzeigen sollen, dass jeder der zwei betreffenden Stoffe als Ausgangspunkt für die Darstellung des anderen benutzt werden

---

[1]) Aus den Proc. of Royal Society of Edinburgh **24**, II, 85—87 (1902) übersetzt von A. Mittasch.

kann, ohne dass man hierbei eine Gleichheit der zwei Seiten, die durch das Zeichen getrennt sind, auszudrücken beabsichtigt. Ein solcher zwiespältiger Gebrauch eines Zeichens ist im höchsten Grade misslich.

Dieser Übelstand kann beseitigt werden, indem man ein modifiziertes Gleichheitszeichen einführt, das aus einem Paar in der Mitte durchspaltener oder nur einseitig mit Häkchen versehener Pfeile zusammengesetzt ist. Dieses Zeichen kann sauber und verhältnismässig klein hergestellt werden, und es schliesst das gebräuchliche Gleichheitszeichen ebenso in sich, wie die sonst durch gewöhnliche Pfeile ausgedrückte Vorstellung einer bestimmten Richtung. Es ist auch leicht ausführbar, dieses Zeichen in solcher Weise zu modifizieren, dass es verschiedene Formen chemischer Vorgänge in gewünschter Weise zu unterscheiden gestattet, ohne dass der allgemeine Charakter des Zeichens beeinträchtigt würde.

Ich möchte darum vorschlagen, dass man sich verschiedener genau festgesetzter schematischer Zeichen bediene, und dies vielleicht in folgender Weise:

1. Die Anwendung der gewöhnlichen Pfeile soll sich beschränken auf die Wiedergabe chemischer Reaktionen in solchen Fällen, wo das Augenmerk lediglich auf gewisse Stoffe, die während des Reaktionsverlaufes neben anderen entstehen, gerichtet werden soll, ohne dass man vollständige Gleichungen auszuschreiben wünscht. In dieser Weise werden die Pfeile, wie schon oben erwähnt, häufig in der organischen Chemie angewendet; z. B.:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \underset{H}{\overset{O}{\rightleftharpoons}} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \underset{H}{\overset{O}{\rightleftharpoons}} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

(*Richter.*)

2. Das gewöhnliche Gleichheitszeichen soll einzig in solchen Gleichungen benutzt werden, die lediglich für Berechnungen und für ähnliche Zwecke gefordert werden, um die Gleichheit der Stoffmenge (oder der Stoffmenge und der Energiemenge, wie in thermochemischen Gleichungen) auszudrücken, ohne Rücksicht darauf, ob die auf der einen Seite der Gleichung stehenden Stoffe sich direkt in die auf der anderen Seite verwandeln oder nicht. Eine derartige Beschaffenheit besitzt die Gleichung:

$$KCl + 3\,H_2O = KClO_3 + 3\,H_2.$$

Sie stellt nicht einen solchen chemischen Vorgang dar, der unmittelbar verwirklicht werden könnte, sondern sie dient Berechnungszwecken hinsichtlich der elektrolytischen Darstellung von Chlorkalium.

Ähnlich verhält es sich mit der thermochemischen Gleichung:

$$2K + 2S + 8O = K_2S_2O_8 + 454{\cdot}5 \text{ Kal.}$$

3. Liegt das Verlangen vor, eine vollständige chemische Gleichung niederzuschreiben, die nicht nur die Stoffmengen angeben, sondern auch deutlich zeigen soll, dass ein der Gleichung entsprechender chemischer Vorgang unmittelbar stattfinden kann, so ist das Gleichheitszeichen zu bilden aus zwei einseitig mit einem Häkchen versehenen Pfeilen, wie schon oben angegeben wurde. Für die Hauptarten chemischer Reaktionen können modifizierte Formen gewählt werden, welche die Unterschiede unverkennbar wiederzugeben vermögen.

a. Für irreversible Vorgänge benutze man das Zeichen $\rightleftharpoons$; z. B.:

$$KClO_4 \rightleftharpoons KCl + 2\,O_2.$$

$$4\,KNO_3 + 5\,C \rightleftharpoons 2\,K_2CO_3 + 3\,CO_2 + 2\,N_2.$$

b. Für umkehrbare Vorgänge, wie Dissociation u. s. w., ist das Zeichen $\rightleftharpoons$ geeignet; z. B.:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

$$2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_2 + O_2.$$

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^{\cdot} + HSO_4' \rightleftharpoons 2\,H^{\cdot} + SO_4''.$$

c. Für reversible Vorgänge, die nur bei einer bestimmten Übergangstemperatur stattfinden können, gebrauche man das Zeichen $\rightleftharpoons$, wobei man darüber noch die entsprechende Temperatur schreiben kann[1], so z. B.:

$$Na_2Mg(SO_4)_2,\ 4\,H_2O + 12\,H_2O \overset{21^0}{\rightleftharpoons} Na_2SO_4,\ 10\,H_2O + MgSO_4,\ 7\,H_2O,$$

$$CuCl_2,\ 2\,H_2O + 2\,K_2CuCl_4,\ 2\,H_2O$$

$$\overset{56^0}{\rightleftharpoons} 2\,KCuCl_3 + K_2CuCl_4,\ 2\,H_2O + 4\,H_2O$$

$$\overset{92^0}{\rightleftharpoons} 3\,KCuCl_3 + KCl + 6\,H_2O.$$

d. In Fällen, wo reversible Vorgänge unter gewöhnlichen Bedingungen praktisch vollständig in einer Richtung erfolgen, und wo die Gegenreaktion vernachlässigt werden kann, oder auch, wenn über die Umkehrbarkeit der Reaktion Zweifel vorliegen, ohne dass eine bestimmte Entscheidung getroffen werden soll, kann man das Zeichen $\rightleftharpoons$ ge-

[1]) In diesen Fällen können die Häkchen an der oberen Hälfte des Symbols weggelassen werden, wodurch das Zeichen einigermassen vereinfacht wird, ohne an Verständlichkeit etwas einzubüssen, z. B. $\overset{21^0}{\rightleftharpoons}$.

brauchen. Dasselbe eignet sich demnach für viele Gleichungen, welche die analytische Praxis betreffen, z. B.:

$$CuCl_2 + H_2S \overset{\rightharpoonup}{=} CuS + 2\,HCl.$$

$$BaCl_2 + K_2SO_4 \overset{\rightharpoonup}{=} BaSO_4 + 2\,KCl.$$

Die unter 3 a. b. c. d. benutzten Zeichen [1]) erscheinen vielleicht unnötig gross; sie können aber leicht nach Wunsch in kleinerer, zierlicherer Gestalt hergestellt werden.

Der allgemeine Gebrauch besonderer Zeichen, um zu unterscheiden zwischen Gleichungen, die nur die Gleichheit der Masse zum Ausdruck bringen sollen, und solchen, welche thatsächlich stattfindende Vorgänge wiedergeben sollen, kann vielleicht den Studierenden der Chemie beständig daran erinnern, dass ein bestimmter chemischer Vorgang nicht notwendig allein aus dem Grunde realisierbar ist, weil eine Gleichung, die ihn darstellt, zu Papier gebracht werden kann.

---

[1]) Die Typen wurden geliefert von Miller & Richard, Schriftgiesser, Edinburgh. — Da vom Verf. nur je ein Exemplar der verschiedenen Typen zur Verfügung gestellt wurde, so zeigen in der Übersetzung lediglich die im Text, nicht aber die in den chemischen Formeln von 3a. bis d. benutzten Zeichen die Gestalt des Originals.

Referate.

1. **Über einige Schwierigkeiten bei der Anwendung des periodischen Gesetzes von Mendelejeff** von N. Tarugi und G. Checchi (Gazz. chim. ital. 1901, II, 417—445). Aus einem Vergleich zwischen den Löslichkeiten einiger organischer Salze von *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* und *Hg* wollen die Verff. Schlussfolgerungen gegen das periodische Gesetz von Mendelejeff ziehen. *G. Bruni.*

---

2. **Über die Molekulargewichtsbestimmung flüchtiger Substanzen mit der ebullioskopischen Methode. Das Verhalten des Jods und einiger anorganischer Chloranhydride** von G. Oddo (Gazz. chim. ital. 1901, II, 222—244). Der Verf. hat schon früher (Diese Zeitschr. **35,** 112) Molekulargewichtsbestimmungen flüchtiger Stoffe nach der ebullioskopischen Methode ausgeführt, ohne jedoch die betreffende Korrektion einzuführen. Hier wird dies gemacht, und die Versuche werden in folgender Weise ausgeführt. Das Seitenrohr eines Beckmannschen Apparates wird mit einem Kühler verbunden, der umgedreht werden kann. Anfangs wird dieser als Rückflusskühler angewandt und der Siedepunkt des Lösungsmittels und der Lösung in der üblichen Weise ermittelt; dann dreht man den Kühler um, destilliert und analysiert die erste Fraktion. Das Verhältnis $\alpha = \frac{C_{\text{flüssig}}}{C_{\text{Dampf}}}$ wird in die Formel $m_{\text{korr.}} = \frac{C_{\text{flüssig}}(1-\alpha)k}{\Delta} = m_{\text{unkorr.}}(1-\alpha)$ eingeführt, die von Beckmann und Stock (Diese Zeitschr. **17,** 110) stammt.

I. Jod. Der Verf. findet folgende Resultate, die von denen von Beckmann und Stock bedeutend abweichen, nämlich in dem Sinne, dass die α-Werte hier viel kleiner gefunden werden.

Lösungsmittel	α (Mittelwert)	Molekulargewichte	
		unkorrigiert	korrigiert
Chloroform	0·04	268—305	257—292
Kohlenstofftetrachlorid	0·115	366—376	322—342
Äthylalkohol	0·019	252—269	248—264
Benzol	0·01	260—271	257—268
			$J_2 = 253·7$

Die gelösten Jodmolekeln sind also nicht, wie Beckmann und Stock sagen, immer zweiatomig, in $CHCl_3$ und CCl_4 sind sie zum Teil in höheren Molekularkomplexen polymerisiert.

II. Anorganische Chloranhydride (Säurechloride). In den früheren Versuchen hatten Oddo und Serra gefunden, dass mehrere Säurechloride nach der ebullioskopischen Methode ein Molekulargewicht aufweisen, das doppelt so gross, jedenfalls aber höher ist als der Normalwert; nach der kryoskopischen Methode zeigen sie dagegen immer einfache Molekulargrösse. Als die Ursache dieser Anomalie vermuteten Oddo und Serra eine totale oder partielle Polymerisierung, die nur

bei höheren Temperaturen eintrete. Die Korrektion betreffend die Flüchtigkeit der untersuchten Stoffe war damals nicht bestimmt, wurde jedoch als zu klein angesehen, um die Resultate wesentlich beeinflussen zu können. Hier bestimmt Verf. diese Korrektion nach der obigen Methode. Die Resultate sind hier wiedergegeben:

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	α (Mittelwert)	Molekulargewichte	
			unkorrigiert	korrigiert
$POCl_3$ = 153·5	Kohlenstofftetrachlorid	0·39	352—378	194—250
„	Benzol	0·32	312—332	228—234
„	Chloroform	0·031	161—163	153—159
$POBr_3$ = 287	Benzol	0·06	302—322	300—320
$PSCl_3$ = 169·5	Benzol	0·07	239—253	222—235
$SOCl_2$ = 119	Chloroform	0·50	271—316	127—177
S_2Cl_2 = 135	Kohlenstofftetrachlorid	0·10	165—170	149—153
„	Benzol	0·095	164—167	146—154

Wenn auch hier die Anomalie auf einen viel kleineren Betrag zurückgeführt wird, hält doch der Verf. seinen Standpunkt einer „sehr labilen Polymerisation, die nur bei besonderen Temperatur- und Lösungs-(?)Bedingungen eintritt," fest. Hiermit wendet sich Verf. gegen ein absprechendes Urteil, das von Prof. Ciamician in einem Rapport an die Accademia dei Lincei über seine ersten Arbeiten ausgesprochen wurde. *G. Bruni.*

---

3. Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo von G. Ciamician (Rendic. Accad. Lincei 1901, II, 221—226). Das ungünstige Urteil des Verf. über die ersten Arbeiten von Oddo (vergl. obiges Ref.) begründete sich zunächst auf vielfache theoretische Gründe. Einerseits sieht man, dass der Grad der Anomalie nach der ebullioskopischen Methode für jede Verbindung im grossen und ganzen um so grösser ist, je kleiner der Unterschied zwischen ihrem Siedepunkt und jenem des Lösungsmittels wird. Also ist z. B. $POCl_3$ (Siedep. 107°) normal in Äther (Siedep. 35·6°), ziemlich anormal in CS_2 und $CHCl_3$ (Siedep. 47°, bezw. 63°), stark anormal in CCl_4 und Benzol (Siedep. 78·5°, bezw. 80°); dagegen ist das chemisch so nahe verwandte $POBr_3$, das aber viel höher siedet (193°), auch in Benzollösung fast normal. Ferner ist nach den Angaben von Oddo und Serra der Anomaliegrad, d. h. der Verteilungskoëffizient nahezu unabhängig von der Konzentration, was nur geschehen kann, wenn die gelöste Substanz in Lösung und Dampf dasselbe Molekulargewicht besitzt. Nun entspricht die Dampfdichte sämtlicher Säurechloride nach Wurtz und Cahours der einfachen Formel.

Verf. hatte jedoch auch eine quantitative Bestimmung für $POCl_3$ in Benzol ausführen lassen, welche folgendes Resultat ergab: $C_{\text{flüssig}} = 5{\cdot}25$, $C_{\text{Dampf}} = 2{\cdot}69$, also $\alpha = 0{\cdot}51$. Nach der zweiten oben referierten Arbeit von Oddo liess Verf. die Versuche nochmals wiederholen und erhielt folgende Ergebnisse:

I. $C_{\text{flüssig}} = 1{\cdot}36$; $C_{\text{Dampf}} = 0{\cdot}706$; $\alpha = 0{\cdot}52$

II. $C_{\text{flüssig}} = 1{\cdot}44$; $C_{\text{Dampf}} = 0{\cdot}740$; $\alpha = 0{\cdot}515$.

Korrigiert man mit dem Mittelwert $\alpha = 0{\cdot}515$ die gefundenen Molekulargewichte von Oddo, so erhält man Zahlen, die zwischen 140 und 160 schwanken (berechnet für $POCl_3$ = 153·4). Die Hypothese einer Polymerisation fällt also vollständig aus.

Als die Ursache der Verschiedenheit zwischen diesen Ergebnissen und jenen

von Oddo kann vielleicht die Thatsache angesehen werden, dass in dem Apparate von Oddo eine partielle Deflegmation nicht ausgeschlossen war. Verf. benutzte als Siedegefäss einen Rundkolben, in den eine grosse Menge Lösung (ungefähr 100 g) eingetragen werden konnte, was die Fehlergrenze verminderte; das Ganze war in ein Wasserbad von 81° bis zur absteigenden Biegung des Seitenrohres eingetaucht. *G. Bruni.*

4. **Über die Beziehungen zwischen der Reaktion von Kolbe und das kryoskopische Verhalten der Phenole in Benzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln** von G. Oddo und E. Mameli (Gazz. chim. ital. 1901, II, 244—255). Die Verff. fanden, dass einige Phenole die Kolbesche Reaktion (Bildung aromatischer Oxysäuren mit *Na* und CO_2) geben, auch wenn sie in Kohlenwasserstoffen gelöst sind. Nun machen sie darauf aufmerksam, dass gerade diese Phenole (*o*-Kresol, asymm. *m*-Xylenol, Thymol, Carvakrol, *α*- und *β*-Naphtol und Kreosol) in Benzol oder Naphtalin gelöst, normale Molekulargewichte zeigen; während diejenigen, welche die Kolbesche Reaktion unter gleichen Bedingungen nicht geben (Phenol, *p*-Kresol u. s. w.), in Kohlenwasserstoffen starke Polymerisierung zeigen. Die Ursache dieses Zusammenhangs ist vielleicht darin zu finden, dass die reagierenden Phenole die tautomere Ketoformel als stabilere haben und also die für hydroxylhaltige Körper charakteristische Anomalie nicht zeigen können. *G. Bruni.*

5. **Über die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Lösungswärme** von A. Campetti (Rend. Accad. Lincei 1901, II, 99—102). Der Verf. prüft für Stoffe, die sich in Wasser reichlich lösen, die Gültigkeit der bekannten Formel von van't Hoff:

$$q = -RT^2 \frac{d \log_{\text{nat.}} k}{dT},$$

die für kleine Temperaturintervalle folgenderweise umgearbeitet werden kann:

$$q = -\frac{4{\cdot}58\,(\log C_2 - \log C_1)\,T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

Die Formel wurde früher von van't Hoff selbst für wenig lösliche Stoffe bestätigt gefunden. Verf. untersucht nun Harnstoff und Mannit. Die Resultate sind hier zusammengefasst:

Löslichkeits-bestimmungen	Temperatur	Konzentration der gesättigten Lösung auf 100 g Wasser C_p	auf 100 ccm Lösung C_v
Harnstoff	9·85°	84·97	51·99
	14·92	96·46	56·01
	19·92	108·17	59·81
Mannit	10·00°	13·94	12·78
	15·01	16·18	14·63
	20·02	18·98	16·86

Lösungswärme		gefunden	berechnet aus C_p	berechnet aus C_v
Harnstoff	von 10—15°	3645 Kal.	4046	2363
	von 15—20	3566 „	3833	1752
Mannit	von 10—15°	5004 „	4988	4380
	von 15—20	5012 „	5342	4731

G. Bruni.

6. Über die Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln und Lösungen von M. G. Levi (Gazz. chim. ital. 1901, II, 513—542). Verf. studiert zunächst die Löslichkeit einiger Gase in Methylalkohol und Aceton. Die Versuche wurden nach Erscheinen der Arbeiten von G. Just (Diese Zeitschr. **37**, 342) und C. Winkler (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1408) abgebrochen. Der Apparat ist derselbe, den Ostwald (Lehrb. d. allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 615) empfiehlt mit wenigen Abänderungen. Die Werte der Löslichkeit sind nach dem Ostwaldschen Ausdruck $l = \frac{v}{V}$ berechnet. Der Verf. hat seine Resultate in folgenden Interpolationsformeln zusammengefasst:

Sauerstoff in Methylalkohol: $l = 0{\cdot}31864 - 0{\cdot}002572\,t - 0{\cdot}00002866\,t^2$.
" " Aceton: $l = 0{\cdot}2997 - 0{\cdot}00318\,t - 0{\cdot}000012\,t^2$.
Methan " Methylalkohol: $l = 0{\cdot}5644 - 0{\cdot}0046\,t - 0{\cdot}00004\,t^2$.
" " Aceton: $l = 0{\cdot}5906 - 0{\cdot}00613\,t - 0{\cdot}0000146\,t^2$.
Äthylen " Methylalkohol: $l = 3{\cdot}3924 - 0{\cdot}05083\,t - 0{\cdot}00001\,t^2$.
" " Aceton: $l = 4{\cdot}0652 - 0{\cdot}06946\,t - 0{\cdot}000126\,t^2$.

In dem zweiten Teil werden die Löslichkeiten des Stickstoffs in methylalkoholischen Lösungen von KJ und Harnstoff untersucht. Verf. findet, dass die Gleichung von Jahn $\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}}$ = konstant (wo α, bezw. α_1 die Absorptionskoëffizienten in Lösungsmittel und Lösung, M die Anzahl Grammmole im Liter bedeuten) sich gut bestätigt und auch durch die andere $\frac{l - l_1}{M^{2/3}}$ = konstant ersetzt werden kann, wie folgende Tabelle zeigt:

Mittelwerte von $\frac{l - l_1}{M^{2/3}}$	Stickstoff in methylalkoholischen Lösungen von KJ	von Harnstoff
bei 5°	0·064	0·026
„ 15	0·060	0·021
„ 25	0·059	0·019

Jahn hat auch theoretisch abgeleitet, dass $\frac{C_1}{C_2} = 1$ wo C_1 und C_2 die Molekularkonzentrationen im Lösungsmittel, bezw. in der Lösung. Verf. erhält Werte, die für die KJ-Lösungen zwischen 1·05 und 1·33, für die Harnstofflösungen zwischen 1·05 und 1·43 schwanken. *G. Bruni.*

---

7. Chemische Lichtwirkungen von G. Ciamician und P. Silber (Rend. Accad. Lincei 1901, I, 92—103 und 228—233). Die Verff. untersuchen den Einfluss des Sonnenlichtes auf eine Anzahl von Gemischen organischer Körper. Hier werden nur vorläufige Resultate mitgeteilt. Im allgemeinen sind die vom Licht veranlassten Reaktionen Oxydations-, bezw. Reduktionsvorgänge.

Zunächst werden mehrere Gemische von CO-haltigen Stoffen (Chinone, Ketone, Aldehyde) mit Alkoholen untersucht. Chinon giebt mit Äthyl- und Isopropylalkohol: Hydrochinon; die Alkohole gehen in Acetaldehyd, bezw. Aceton über. Mehrwertige Alkohole (Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit) gehen mit Chinon gemischt in die entsprechenden Aldosen, Glukose in Glukoson über; Chinon verwandelt sich hierbei in Chinhydron.

Besonders interessant ist das Verhalten der Ketone und Aldehyde mit Äthylalkohol. Der letztere giebt wie immer Acetaldehyd, die Ketone und Aldehyde

liefern **Kondensations- und Reduktionsprodukte** (sog. **Pinakonderivate**) **nach folgendem Schema:**

$$2\,CO\begin{matrix}/R\\ \backslash R_1\end{matrix} + C_2H_6O = COH\begin{matrix}/R\\ \backslash R_1\end{matrix} - COH\begin{matrix}/R\\ \backslash R_1\end{matrix} + C_2H_4O.$$

So erhält man aus Benzophenon: Benzopinakon, aus Acetophenon: Acetophenonpinakon, aus Benzaldehyd: Hydro- und Isohydrobenzoin, aus Anisaldehyd: Hydroanisoin. Ameisensäure mit Chinon liefern Kohlensäure und Hydrochinon.

Ein ganz anderes Verhalten als die oben besprochenen zeigen die Lösungen des *o*-Nitrobenzaldehyds. Dieser Stoff geht, in Benzol, Äther oder Aceton gelöst, glatt und vollständig in *o*-Nitrosobenzoësäure über: $NO_2.C_6H_4.CHO \rightarrow NO.C_6H_4.COOH$. Die farblosen Lösungen nehmen sofort die charakteristische grüne Farbe an, später scheiden sich die wieder farblosen Krystalle der Nitrososäure ab. Wird das Nitrobenzaldehyd in Methyl- oder Äthylalkohol gelöst, so erhält man nicht die Nitrosäure, sondern ihre Methyl-, bezw. Äthylester. *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd verhalten sich nicht in dieser Weise. Die Untersuchungen werden im grösseren Massstabe fortgeführt. *G. Bruni.*

---

8. **Über die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten** von G. Bruni (Gazz. chim. ital. 1900, 25—35). Mehrere Flüssigkeitspaare besitzen, wie bekannt einen oberen, andere dagegen einen unteren kritischen Lösungspunkt. van't Hoff (Vorlesungen, 1. Heft) vermutet in letzterem Falle die Existenz eines zweiten oberen kritischen Punktes, was jedoch bisher noch nicht konstatiert wurde. Diesem Kurventypus nähern sich die Gemische von Wasser und Methyläthylketon (Rothmund, Diese Zeitschr. **26**, 433); ihre Kurve weist einen oberen kritischen Punkt bei 150° auf und zeigt unten eine ausgeprägte Neigung zur Schliessung; dies geschieht aber bei niedrigen Temperaturen, wo die Gemische ausfrieren.

Verf. setzt beiden Körpern 1·5% Äthylalkohol hinzu und bestimmt in ganz ähnlicher Weise wie Rothmund die Löslichkeiten dieser ternären Gemische. Diese Kurve ist thatsächlich eine geschlossene und zeigt ein Maximum bei 148° und ein Minimum bei +16°. Solche Mischungen können also nur innerhalb dieses Temperaturintervalls zwei Schichten bilden, über 148° und unter 16° sind sie in jedem Verhältnis homogen. Die Kurve besitzt zwei kritische Punkte, die jedoch, wie Schreinemakers theoretisch abgeleitet hat, sich mit Maximum und Minimum nicht decken. Für den oberen Teil wird die Regel des geraden Durchmessers bestätigt gefunden. Die Gefrierkurve, die eben bestimmt wird, bleibt ganz unter der Löslichkeitskurve, ohne diese zu schneiden, was bisher noch nicht konstatiert wurde. *G. Bruni.*

---

9. **Über feste Lösungen in Mischungen von drei Substanzen,** II. Mitteilung von G. Bruni und F. Gorni (Rend. Accad. Lincei 1900, **2**, 326—332). Bruni hat früher die Theorie der Abscheidung fester Lösungen aus ternären Mischungen auf Grund der Phasenregel entwickelt (Diese Zeitschr. **38**, 380). Hier wird von den Verff. ein besonderer Fall, nämlich bei Gemischen von *p*-Bichlor-, *p*-Chlorbrom-, *p*-Bibrombenzol experimentell untersucht. Sämtliche drei Körper sind nach krystallographischen Messungen von Des Cloizeaux und Boeris streng isomorph und schmelzen bei 52·7, bezw. 69·0 und 85·9°. Die Gefrierpunktoberfläche ist, wie die Theorie verlangt (als graphische Darstellung wird das be-

kannte dreieckprismatische Diagramm angewendet), eine ganz kontinuierliche. Da die Kurven für die binären Mischungen *p*-Bichlor-*p*-chlorbrombenzol und *p*-Bichlor-*p*-bibrombenzol einen Minimumpunkt aufweisen, so zeigt auch die ganze Oberfläche um die *p*-Bichlorbenzolkante eine Minimumzone von eigenartiger Gestalt.

G. Bruni.

---

10. Über das Platinjodid von J. Bellucci (Rend. Accad. Lincei 1902, I, 8—12). Der Verf. untersucht, ob Platinjodid ein ähnliches Verhalten wie Platinchlorid und -bromid aufweist (vergl. Miolati, Diese Zeitschr. **38**, 759; Miolati und Bellucci, Diese Zeitschr. **38**, 379); das Jodid wird nach der Methode von Topsoë dargestellt. Im Gegensatz zum Chlorid und Bromid ist es in Wasser fast unlöslich, in Alkohol jedoch leicht löslich. Die braungefärbte alkoholische Lösung kann mit Wasser bis auf dreifaches Volum verdünnt werden ohne Salzabscheidung; sie besitzt eine scharfe, saure Reaktion und zersetzt die Karbonate. Mit konzentrierten wässerigen Lösungen der entsprechenden löslichen Salze versetzt, scheidet sie folgende Verbindungen ab: $[PtJ_4(OH)_2]Ag_2$; $[PtJ_4(OH)_2]Tl_2$; $[PtJ_4(OH)_2]Hg$; $[PtJ_4(OH)_2]Pb.Pb(OH)_2$. Daraus folgt, dass sich Platinjodid ebenso wie Chlorid und Bromid in Gegenwart von Wasser als eine zweibasische Säure verhält, die als Additionsprodukt zweier Mol. Wasser und einer Mol. PtJ_4 aufgefasst werden darf: $[PtJ_4(OH)_2]H_2$. *G. Bruni.*

---

11. Versuche über induzierte Radioaktivität, vorläufige Mitteilung von A. Sella (Rend. Accad. Lincei 1902, I, 57). Ein dünner Papiercylinder, der mit Stanniol bedeckt ist und mehrere senkrecht aufgesteckte Nadeln trägt, wird in eine Spirale von 12 cm Durchmesser aus Aluminium- oder Zinkdraht (2 mm dick) koaxial eingestellt. Die Nadeln und die Spirale werden mit den Polen einer elektrostatischen Influenzmaschine verbunden. Nach zwei Stunden ist die Spirale stark radioaktiv geworden, was sowohl mit dem Elektrometer von Elster und Geitel, als auch durch ihre Wirkung auf photographische Platten bewiesen wurde. Für diese Radioaktivitätsinduktion ist es gleichgültig, ob die Spirale mit dem negativen oder mit dem positiven Pol verbunden wird. *G. Bruni.*

---

12. Elektromotorische Kräfte zwischen Metallen in geschmolzenen Salzen von V. Buscemi (Nuovo Cimento, Serie V, I, 201—206). Der Verf. studiert, welche Variationen die elektromotorischen Kräfte einiger Ketten mit geschmolzenen Salzen durch Temperaturveränderungen erleiden.

Die elektromotorische Kraft der Kette: $Zn \mid ZnCl_2 \mid SnCl_2 \mid Sn$ ist von der Temperatur fast unabhängig; von 250—330° schwankt sie nur zwischen 0·355 und 0·360 Volt. Die elektromotorische Kraft der Kette bleibt nach Erstarrung der Salze auch ungefähr dieselbe.

Die elektromotorische Kraft der Kette: $Hg \mid HgCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$ erhöht sich von 0·627—0·740 Volt, während die Temperatur von 265—315° steigt.

Die Kette: $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cu$ erleidet dagegen durch Temperaturerhöhung (von 250—330°) eine Verminderung ihrer Spannung von 0·483—0·404 Volt. Hier hat auch die erstarrte Kette eine viel höhere Spannung als die flüssige. Verf. taucht ferner zwei Zinkelektroden in die Arme eines *U*-Rohres mit geschmolzenem

$ZnCl_2$ gefüllt, und bestimmt, was für Spannungen eintreten, wenn zwischen den beiden Armen eine Temperaturdifferenz θ° besteht. Er findet den Wert: $E = 0{\cdot}000151\ \theta^\circ$ Volt. Poincaré hatte früher $0{\cdot}00013\ \theta^\circ$ gefunden.

G. Bruni.

---

13. Über die innere Reibung der Lösungen des Chromalauns von E. Ferrero (Nuovo Cimento, Serie V, I, 285—288). Verf. bestimmt die innere Reibung einer Lösung von Chromalaun bei steigenden Temperaturen. Von 20—52° bleibt sie konstant; bei 55° (wobei die violettgefärbten Lösungen in grüne sich umwandeln) beginnen die beobachteten Werte ziemlich scharf zu sinken und erniedrigen sich weiter bis 80°; dann werden sie wieder konstant. Solche Differenzen nehmen mit steigender Konzentration ab. *G. Bruni.*

---

14. Über die spezifische Wärme der Legierungen von D. Mazzotto (Nuovo Cimento, Serie V, I, 355—357). Gegen eine Kritik von E. van Aubel (Journ. Phys. (3) **9**, 493) hält Verf. seine früheren Angaben über die spezifische Wärme der Lipowitzschen Legierung fest. *G. Bruni.*

---

15. Über elektrisches Leitvermögen von Natrium- und Kaliumhydrat in Glycerinlösung von G. Di Ciommo (Nuovo Cimento, Serie V, II, 81—88). Die Leitfähigkeiten der Lösungen von $NaOH$ und KOH in fast wasserfreiem Glycerin (96%) wurden nach der Methode von Kohlrausch ermittelt. Diese Leitfähigkeiten sind etwa $\frac{1}{1000000}$ derjenigen in wässerigen Lösungen; sie erreichen die Maximalwerte von $413{\cdot}8 . 10^{-10}$ bei einer 5·0%igen $NaOH$-Lösung, und $475 . 10^{-10}$ bei einer 7·0%igen KOH-Lösung. Die entsprechenden Werte für wässerige Lösungen sind $346 . 10^{-3}$, bezw. $543{\cdot}4 . 10^{-3}$. Die Temperaturkoëffizienten sind viel höher als für wässerige Lösungen; Verf. fand 0·21 für $NaOH$ und 0·17 für KOH (in Wasser 0·03, bezw. 0·07). *G. Bruni.*

---

16. Über die anomale Dispersion des Oxyhämoglobins von L. Puccianti (Nuovo Cimento, Serie V, II, 257—264). Verf. untersucht Oxyhämoglobinlösungen von 0·0019—0·0036%igem Gehalt und erhält folgende Resultate:

1. Die wässerigen Hämoglobinlösungen bieten die Erscheinung der anomalen Dispersion in dem sichtbaren Teil des Spektrums.

2. Der Brechungsindex des Wassers wächst mit der Wellenlänge innerhalb der charakteristischen Banden; nimmt jedoch in den übrigen Teilen des Spektrums ab. *G. Bruni.*

---

17. Verhalten des Aluminiums als Elektrode von A. Bartorelli (Nuovo Cimento, Serie V, I, 112—123). Dass Aluminium als Elektrode sich verschieden verhält, je nachdem es als Anode oder als Kathode angewendet wird, ist schon lange bekannt. Um dieses besondere Verhalten näher kennen zu lernen, untersucht Verf. Polarisation und Widerstand eines Galvanometers: $Al \mid 5\%\text{iges}\ H_2SO_4 \mid Pt$, wo Aluminium zuerst als Anode, dann als Kathode fungiert. Die Ergebnisse lassen sich folgenderweise zusammenfassen: Die Maximalpolarisation, die Aluminium als Anode annehmen kann, ist viel grösser als diejenige, welche dieses Metall als

Kathode annimmt. Während die erste zu einem Maximum von 25 Volt neigt, ohne diesen Wert zu erreichen, bleibt die letztere 5—10 mal kleiner. Für gleiche Klemmspannungen des Voltameters ist sein Widerstand im ersten Fall grösser als im zweiten. Der Unterschied zwischen beiden Werten nimmt mit zunehmender Spannung ab und neigt zum Nullwert, wenn die Spannung sich 25 Volt nähert.

G. Bruni.

---

18. **Über die elektrische Leitfähigkeit der Stickstoffdioxyddämpfe** von A. Pochettino (Rend. Accad. Lincei 1901, II, 202—207). Nach einer älteren Angabe von Hempel und Le Verrier (Compt. rend. **62**, 58, 1866) soll gasförmiges Stickstoffdioxyd ein erhebliches elektrisches Leitvermögen besitzen. Nach drei verschiedenen Methoden findet jedoch der Verf., dass dies überhaupt nicht der Fall ist; die Leitfähigkeit der roten Dämpfe ist dagegen von derselben Grössenordnung als jene der Luft, was mit den Angaben von De Hemptinne (Diese Zeitschr. **12**, 244) übereinstimmt. *G. Bruni.*

---

19. **Über den elektrochemischen Unterricht** von S. Cannizzaro (Rend. Accad. Lincei 1901, II, 163—167). Der ehrwürdige Altmeister bespricht die Frage, ob die bei den italienischen Hochschulen neu errichteten oder zu errichtenden Lehrstühle für Elektrochemie durch Elektrotechniker oder Chemiker besetzt werden sollen. Der Verf. spricht lebhaft seine Meinung in dem Sinne aus, dass, dem guten Beispiel Deutschlands folgend, der zweite Weg gewählt werden soll (was inzwischen auch zur That geworden ist). *G. Bruni.*

---

20. **Untersuchungen über Hautabsorption** von L. Pesci und A. Andres (Rend. Istituto Lombardo (2) **33**). — **Untersuchungen über die Halbdurchlässigkeit der Haut des Frosches** von denselben (ebenda (2) **34**). Die Verff. studieren die Gewichtsänderungen, die verschiedene Tiere nach Baden in reinem Wasser oder in Salzlösungen erleiden. Aus den Untersuchungen, die zumeist mit Fröschen ausgeführt wurden, geht als Hauptergebnis hervor, dass das Bad in reinem Wasser eine Gewichtszunahme, das in Salzlösung eine Abnahme verursacht. Diese Gewichtsverminderung ist der Konzentration der Lösungen, der Temperatur und der Dauer des Bades annähernd proportional. Auch verschiedene Tiere wurden untersucht. Nach einem Bad von 30 Minuten in einer 33%igen *NaCl*-Lösung bei 33° verlor z. B. ein Kaninchen 16 g oder 1·68% seines Gewichtes. Endlich wurden Experimente über zehn Menschen angestellt, die mit den vorhergehenden übereinstimmende Resultate ergaben. So nahm das Gewicht eines jungen Mannes nach $1^1/_4$ Stunde in reinem Wasser um 50 g zu; nach derselben Zeit in 10%iger *NaCl*-Lösung um 100 g ab.

Daraus folgt, dass die Haut der lebenden Tiere im grossen und ganzen nicht als eine Dialysiermembran, sondern als eine halbdurchlässige Scheidewand sich verhält, was in der bekannten Erscheinung der Plasmolyse seine Erklärung findet. Diese Halbdurchlässigkeit ist natürlich keine absolute; die Verff. tauchen Frösche in Blutlaugensalzlösungen und prüfen die Muskeln nach der Eisenchloridreaktion; die blaue Färbung tritt nur sehr schwach und nach längerem Stehen (bis vierzehn Stunden) hervor. In der zweiten Abhandlung ziehen die Verff. aus Ver-

suchen, deren Angabe hier zu weit führen würde, den Schluss, dass die Halbdurchlässigkeit eine Eigenschaft der Epidermis ist.

Diese Ergebnisse sind freilich als vorläufige zu betrachten, und die Verff. behalten sich vor, dieselben fortzusetzen und nach verschiedenen Richtungen auszudehnen. *G. Bruni.*

---

21. **Über den Einfluss der Salzbäder auf das Gewicht des Körpers** von L. Zoja (Rend. Istituto Lombardo (2) **34**). Verf. prüft auf sich selbst die Wirkung der Salzbäder und findet, dass die Gewichtsänderungen seines Körpers nicht immer mit der Theorie von Pesci und Andres (vergl. oben) übereinstimmen. Seiner Meinung nach wirken hier verschiedene Umstände, besonders Gewichtsänderung durch Atmung mit. *G. Bruni.*

---

22. **Über die Durchlässigkeit der tierischen Membranen** von G. Galeotti (Lo Sperimentale, Archivio di Biologia norm. e patol., **56,** 815—834). Der Verf. studiert, wie die lebende und tote tierische Membran den Widerstand einer elektrolytischen Zelle beeinflusst. Die Membran trennte die Zelle in der Weise, dass sie parallel mit den Elektroden und von jeder 0·5 cm entfernt war. Die Membranen waren früher lebend und dann nach längerem Stehen in Chloroformdampf untersucht; als leitende Flüssigkeit dienten im allgemeinen $^1/_{10}$ norm.-Lösungen verschiedener Salze. Bezeichnet man mit Ω_0, bezw. Ω_1 den Widerstand der Zellen ohne und mit Membran, und stellt man $r = \frac{\Omega_1 - \Omega_0}{\Omega_0}$, so giebt uns r ein Mass des Widerstands der Membran. In folgender Tabelle werden die r-Werte, die Verf. unter Anwendung von Kaninchenblinddarm als Scheidewand erhielt, wiedergegeben.

Angewandte Salze	$NaCl$	$NaFl$	KCl	NH_4Cl	Na_2SO_4	$K_2C_2O_4$	$(NH_4)_2SO_4$	$CaCl_2$	$MgSO_4$
Mit lebender Membran	0·295	1·045	1·007	0·743	1·466	0·995	1·492	0·879	0·748
Mit toter Membran	0·029	0·036	0·050	0·049	0·079	0·091	0·043	0·081	0·040

Mit Scheidewänden aus Schildkrotharnblase, Holoturiendarm u. s. w. erhielt Verf. ganz analoge Verhältnisse. Tierische Membranen, die Flüssigkeiten verschiedener Natur und Konzentration voneinander trennen, verhalten sich also wie halbdurchlässige Wände; diese Thätigkeit hört mit dem Tode auf. Andere Membranen jedoch, die keine Funktionen wie die vorige erfüllen (Pericardium, Mesenterium u. s. w.), verhalten sich ganz wie Diffusionsmembranen, und ihre Permeabilität wird durch den Tod auch nicht geändert. Die Neigung verschiedener Ionen, durch halbdurchlässige Tiermembranen zu wandern, wächst im allgemeinen mit ihren Überführungszahlen. *G. Bruni.*

---

23. **Bezüglich Lipase, des fettspaltenden Enzyms und der Umkehrbarkeit ihrer Wirkung** von J. H. Kastle und A. S. Loevenhart (Amer. Chem. Journ. **24,** 491—525. 1900). Das im Titel genannte Enzym, welches aus dem Pankreas und der Leber eines Schweines extrahiert wurde, hat die Fähigkeit, Äthylacetat mit einer Geschwindigkeit zu hydrolysieren, die der Menge des Enzyms

annähernd proportional, dagegen von der Menge und der Konzentration des Esters unabhängig ist. Die Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung von Äthylbutyrat stieg bis zur Temperatur von 40° an und nahm darauf stetig ab; die Aussetzung des Enzyms der Temperatur von 70° während fünf Minuten zerstört seine Wirksamkeit vollständig. Während Äthylacetat durch Salzsäure schneller als das Butyrat hydrolytisch gespalten wird, findet bei Verwendung von Lipase das Gegenteil statt.

Die Hydrolyse ist unvollständig; die umgekehrte Reaktion, nämlich die Synthese von Äthylbutyrat aus Alkohol und Buttersäure, konnte mittels des Enzyms sogar in verdünnter wässeriger Lösung bewerkstelligt werden. *A. A. Noyes.*

---

24. Über die Natur der Bleiamalgame von Henry Fay und Edward North (Amer. Chem. Journ. **25**, 215—231. 1901). Die Verff. bestimmten die Gefrierpunkte einer grossen Zahl verschiedener, synthetisch dargestellter Bleiamalgame durch Verfolgung des Temperaturverlaufs mittels eines Thermoelementes während des Erhitzens oder Erkaltens derselben und Beobachtung der Punkte des Temperaturstillstandes. Es ergab sich das Resultat, dass der Zusatz von Quecksilber zu Blei den Schmelzpunkt des letzteren (327°) zuerst proportional mit der zugefügten Quecksilbermenge erniedrigt; ist aber das Atomverhältnis 1 *Hg* : 2 *Pb* erreicht (dem der Schmelzpunkt von ungefähr 190° entspricht), so fällt auf weiteren Zusatz von Quecksilber der Schmelzpunkt plötzlich auf einen Wert herunter, der dem fürs reine Quecksilber sehr nahe liegt (nämlich —39°), und bleibt dann bei wachsendem Prozentgehalt an Quecksilber konstant. Ätzversuche mit den festen Amalgamen (die weniger als 1 *Hg* auf 2 *Pb* enthalten) liessen auf keine Inhomogenität schliessen; dagegen waren die flüssigen Amalgame schon dem Augenscheine nach Suspensionen und konnten durch Einbringen in einen Sämischlederbeutel und Rotation in einer Zentrifugalmaschine in eine Flüssigkeit, die aus reinem Quecksilber bestand, und einen festen Körper, dessen Analyse mit der Formel Pb_2Hg bis auf 1·5% stimmte, getrennt werden.

Zur Erklärung ihrer Resultate nehmen die Verff. an, dass die zuletzt genannte Verbindung die einzige ist, die sich überhaupt bildet, und dass sie mit reinem Blei isomorph und in Quecksilber so gut wie unlöslich ist.

Die gefundenen Gefrierpunkte sind nicht in Übereinstimmung mit denen von Gressmann (**36**, 512), und es liegen keine Thatsachen vor, die die Existenz einer eutektischen Legierung wahrscheinlich machen. *A. A. Noyes.*

---

25. Die Hydrolyse von Säureamiden von Emmet Reid (Amer. Chem. Journ. **24**, 397—424. 1900). Der Verf. hat seine früheren Untersuchungen (**36**, 119) über die Geschwindigkeit der Reaktion bei 100° zwischen verschiedenen monosubstituierten Benzamiden und Salzsäure einerseits, Baryumhydroxyd andererseits, bedeutend erweitert. Die absoluten Werte der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung sind für Benzamid selbst 0·0217 im Falle der Salzsäure und 0·0943 im Falle des Baryumhydroxyds, also 4·3 mal so gross im Falle des Alkali. Setzt man die Geschwindigkeitskonstante für dieses Amid in jedem Falle gleich 100, so haben seine monosubstituierten Derivate Konstanten, die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Eingeführte Gruppe	Relative Geschwindigkeitskonstanten					
	Orthoverbindung		Metaverbindung		Paraverbindung	
	mit HCl	mit BaO_2H_2	mit HCl	mit BaO_2H_2	mit HCl	mit BaO_2H_2
Keine	100	100	100	100	100	100
CH_3	10·5	5·3	93	80	84	66
Cl	15·3	52	—	—	96	191
Br	8·2	30·8	100	299	94	191
J	5·1	13·8	87	260	76	169
NO_2	2·6	—	94	562	113	667
NH_2	8·2(?)	—	85	94	91	19
$N(CH_3)_2$	5·5	16·1	—	—	—	—
OH	20·9	6·4	—	17·5	—	—
OCH_3	56	56	—	—	60	49
OC_2H_5	44·6	38·2	—	—	85	—
OC_6H_5	25·8	45·2	—	—	—	—

A. A. Noyes.

---

26. **Über die Bogenspektren der Elemente der Platingruppe** von H. Kayser (Astrophys. Journ. **7**, 93—113, 173—197. 1898). — **Bogenspektren des Vanadins, Zirkons und Lanthans** von Henry A. Rowland und Caleb N. Harrison (ebenda, **7**, 273—294, 373—389. 1898). — **I. Über die Serienspektren des Sauerstoffs, Schwefels und Selens. II. Über die zusammengesetzten Triplets im Linienspektrum des Quecksilbers** von C. Runge und F. Pasten (ebenda **8**, 70—101. 1898; **13**, 49—51. 1901). — **Eine Bestimmung der Wellenlängen der Hauptlinien im Spektrum des Galliums** von W. N. Hartley und Hugh Ramage (ebenda **9**, 214—220. 1899). — **Der gegenwärtige Zustand des Kirchhoffschen Gesetzes** von A. Cotton (ebenda **9**, 237—268. 1899). — **I. Über das rote Ende des roten Argonspektrums. II. Über das Spektrum des Radiums** von C. Runge (ebenda **9**, 281—283. 1899; **12**, 1—3. 1900). — **Der Einfluss gewisser Verunreinigungen auf die Spektren mancher Gase** von Percival Lewis (ebenda **10**, 137—163. 1899; **12**, 16—23. 1900). — **Über den Einfluss des Druckes auf die Wellenlängen der Linien des Wasserstoffspektrums** von J. Wilsing (ebenda **10**, 269—271. 1899). — **Das Bogenspektrum des Vanadins** von B. Hasselberg (ebenda **10**, 343—361. 1899; **11**, 67—88. 1900). — **Ein zweites Spektrum des Wasserstoffs jenseits der Wellenlänge 185** $\mu\mu$ von Victor Shumann (ebenda **11**, 312—313. 1900). — **Notiz über das Spektrum des Siliciums** von Franz Exner und Eduard Haschek (ebenda **12**, 48—49. 1900). — **Die Quecksilberspektren** von William B. Huff (ebenda **12**, 103—119. 1900). — **Normallinien im Bogenspektrum des Eisens** von H. Kayser (ebenda **12**, 329—335. 1900). — **Das vom Zinn-, Kupfer-, Silber- etc. Metallbogen gelieferte Wasserstoffspektrum** von O. H. Basquin (ebenda **14**, 1—16. 1901). — **Das Absorptionsspektrum des Chlors** von Elisabeth R. Laird (ebenda **14**, 85—115. 1901). Diese Zusammenstellung von Titeln möge dazu dienen, die Aufmerksamkeit derjenigen, die an spektroskopischen Arbeiten Interesse nehmen, auf die zahlreichen über diesen Gegenstand im Astrophysical Journal veröffentlichten Abhandlungen zu lenken. *A. A. Noyes.*

---

27. Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht-wässerigen Lösungen ihrer Salze II. von Louis Kahlenberg (Journ. Phys. Chem. 4, 709—714. 1900). Die Abhandlung stellt eine Fortsetzung einer früher veröffentlichten Untersuchung über denselben Gegenstand dar (**36**, 632) und bringt Messungen der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationszellen, die sich aus Silberelektroden in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und Acetonitril, resp. aus Kadmiumelektroden in Lösungen von Kadmiumjodid in Acetonitril zusammensetzen. Auf Grund seiner Versuche unterzieht der Verf. die Anwendbarkeit der Nernstschen Theorie auf Zellen, die aus nicht-wässerigen Lösungen zusammengesetzt sind, einem Zweifel. Da bloss fünf Konzentrationszellen gemessen und in den Berechnungen die Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der Lösungen nicht berücksichtigt wurden, so wird man wohl weitere Versuche abwarten müssen, bis man sich mit dem Verf. zur Verwerfung der Nernstschen Theorie oder zur Bezweiflung ihrer Gültigkeit im Falle sogar wässeriger Lösungen entschliessen wird.

H. M. Goodwin.

---

28. Gaspolarisation in Bleiakkumulatoren von C. J. Reed (Journ. Phys. Chem. 5, 1—17. 1901). Der Verf. bemüht sich, die von Nernst und Dolezalek publizierten (**39**, 119) Resultate und Schlussfolgerungen zu widerlegen. Wegen Einzelheiten in den Rechnungen und Versuchen muss auf das Original verwiesen werden.

H. M. Goodwin.

---

29. Ein Laboratoriumsapparat für Zersetzungsspannungen von Wilder D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. 5, 133—136. 1901). Ein Milliampèremeter wird in denselben Kreis mit einer elektrolytischen Zelle eingeschaltet, deren Pole durch ein einen hohen Widerstand enthaltendes Voltmeter verbunden sind. Die angewandte elektromotorische Kraft wird stufenweise vergrössert, und zugleich werden die Ablesungen am Ampèremeter und Voltmeter notiert. Die Spannung, bei der ein plötzlicher Zuwachs des die Zelle durchsetzenden Stromes eintritt, wird als die Zersetzungsspannung betrachtet. Die Methode besitzt keine grosse Genauigkeit, stellt aber ein einfaches und lehrreiches Laboratoriumsexperiment dar.

H. M. Goodwin.

---

30. Über die Dielektrizitätskonstanten der Nitrile von Herman Schlundt (Journ. Phys. Chem. 5, 157—170. 1901). Mittels der bekannten Drudeschen Methode der elektrischen Schwingungen wurden folgende Werte der Dielektrizitätskonstanten bei 21—24° bezogen auf die der Luft als Einheit erhalten.

Blausäure	95	Capronitril	15·5
Acetonitril	36·4	Benzonitril	26·0
Propionitril	26·5	Benzylcyanid	14·9
Butyrontril	20·3	Tolunitril (ortho)	18·4
Isopropylcyanid	20·4	Pyridin	12·4
Valeronitril	17·4	Chinolin	8·8
Isobutylcyanid	17·95		

Diese Werte verglichen mit den Werten der molekularen Leitfähigkeiten von Lösungen von Silbernitrat in den oben aufgeführten Lösungsmitteln zeigen, dass die Nernst-Thomsonsche Regel nur im Falle der homologen Reihe —

Aceto-, Propio- und Butyronitril — bestätigt wird. Dagegen ist beispielsweise die molekulare Leitfähigkeit von Silbernitrat in Propionitril viel grösser als in Benzonitril, obwohl die Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel nahezu identisch sind; eine Pyridinlösung von Silbernitrat leitet besser als eine entsprechende Butyronitrillösung, während, umgekehrt, die Dielektrizitätskonstante des ersten Lösungsmittels nur 61 % der des letzteren ausmacht.

H. M. Goodwin.

---

31. Die elektromotorische Kraft der Polarisation in elektrolytischen Zellen bei sehr geringen Stromdichten von Barry Mac Nutt (Phys. Review 8, 237—243. 1899). Es wurden Beobachtungen angestellt über die Variation der elektromotorischen Kraft der Polarisation mit der Zeit, wenn ein Strom durch reversible Zellen vom Typus — Zinkelektroden in Zinksulfat, Kupferelektroden in Kupfersulfat — durchgeleitet wird. Es fand sich, dass beim Stehenlassen der Zellen im ungeschlossenen Zustande für längere Zeit die Polarisation stetig abnahm. Wurde bei geschlossenem Kreise der Strom plötzlich vermindert, so nahm dagegen die Polarisation mit der Zeit stetig zu. Der Verf. versucht, diese Resultate dadurch zu erklären, dass er den Ionen unter den verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene osmotische Drucke zuschreibt. Auf die Konzentrationsunterschiede, die an den Elektroden zweifelsohne stattfinden, wird keine Rücksicht genommen.

H. M. Goodwin.

---

32. Über die Anwendung der Dissociationstheorie auf die Elektrolyse von wässerigen Lösungen, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten von J. G. Mac Gregor (Phys. Review 8, 129—140. 1899). Unter Zugrundelegung der Ergebnisse von Schrader (**23**, 363) und Hopfgartner (**25**, 115) über die Überführung bei gemischten Elektrolyten vergleicht der Verf. die beobachteten übergeführten relativen Mengen der beiden Ionen mit denen, die sich aus der Formel: $\alpha_1 N_1 \nu_1 \mu_{\infty 1} : \alpha_2 N_2 \nu_2 \mu_{\infty 2}$ berechnen. In dieser Formel bedeuten α_1, α_2 die Dissociationsgrade, N_1, N_2 die Konzentrationen; ν_1, ν_2 die Überführungszahlen und μ_{∞_1}, μ_{∞_2} die maximalen Werte der äquivalenten Leitfähigkeiten der beiden Elektrolyte. Die Übereinstimmung ist ziemlich befriedigend im Falle der Mischungen von $NaCl$ und HCl, und von KJ und KCl, weniger befriedigend im Falle von $BaCl_2$ und HCl. Die ganz abweichenden Resultate bei $CuSO_4$ und H_2SO_4 werden durch die Annahme der Existenz eines sauren Salzes in Lösung erklärt.

H. M. Goodwin.

---

33. Die magnetische molekulare Susceptibilität von Salzen der Eisengruppe von O. Liebknecht und A. P. Wills (Phys. Review **10**, 215—228. 1900). Es wurde die von Du-Bois beschriebene Methode verwendet, bei der eine paramagnetische Lösung so lange mit einem diamagnetischen Lösungsmittel verdünnt wird, bis die Bewegung des Meniskus der resultierenden Mischung in einer in einem starken magnetischen Feld plazierten Kapillarröhre verschwindet. Der Untersuchung wurden unterzogen die Haloidsalze, Nitrate und Sulfate des Chroms, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels und Kupfers, und folgende Resultate wurden erzielt. In der soeben aufgeschriebenen Reihe steigt zuerst die Susceptibilität vom Chrom bis zum Eisen an, um darauf abzunehmen. Bei den Haloidsalzen steigt die Susceptibilität beim Übergang vom Fluorid zum Chlorid und nimmt darauf bis

zum Jodid ab. Einfache additive Verhältnisse scheinen nicht vorhanden zu sein. Versuche über den Einfluss eines magnetischen Feldes auf die Oberflächenspannung, ausgeführt mittels der Tropfmethode, bestätigten die von Quincke im Falle paramagnetischer Lösungen erhaltenen Ergebnisse und die aus ihnen gezogenen Schlüsse. Im Falle des diamagnetischen Wassers konnte das Tröpfeln durch ein Feld, in dem die magnetische Kraft dem hydrostatischen Drucke entgegenwirkte, vollständig verhindert werden. Unmagnetische Lösungen, die man in einer Atmosphäre von Leuchtgas tropfen liess, wurden von einem magnetischen Felde nicht beeinflusst. *H. M. Goodwin.*

---

34. Eine hermetisch geschlossene Form des Clarkschen Normalelements von H. F. Barnes (Phys. Review **10**, 268—276. 1900). Es werden die Einzelheiten der Konstruktion eines hermetisch geschlossenen Clarkelements mitgeteilt. Der beschriebene Typus ist unter dem Namen des englischen „Board of Trade Crystal Cell" bekannt. Als Vorzüge dieses Typus werden angeführt: Abwesenheit jeder Diffusionsverzögerung und grössere Empfindlichkeit Temperaturveränderungen gegenüber als Folge seiner kleinen Dimensionen. Der Aufbau des Elements ist derart, dass es direkt in einen Thermostat eingetaucht werden kann. Die folgende Formel drückt die elektromotorische Kraft (E) in Millivolt zwischen 0 und 30° aus:

$$E_t = E_{15} - 1{\cdot}200\,(t - 15) - 0{\cdot}0062\,(t - 15)^2.$$

Diese Formel stimmt sehr gut mit der von Jäger und Kahle (**27**, 673) gegebenen:

$$E_t = E_{15} - 1{\cdot}19\,(t - 15) - 0{\cdot}007\,(t - 15)^2.$$

H. M. Goodwin.

---

35. Die verschiedenen Bestimmungen der E. M. K. des Clarkelements von Henry S. Carhart (Phys. Review **12**, 129—136. 1901). Der Verf. giebt eine Übersicht über sämtliche Messungen der elektromotorischen Kraft des Clarkelements von Latimer Clarks erster Bestimmung im Jahre 1872 an bis auf die neuesten Bestimmungen, die vom Verf. in der Reichsanstalt ausgeführt wurden. Die nachfolgende Tabelle enthält die Resultate aller wichtigen Messungen dieser Grösse, bezogen auf die gleiche Einheit und dieselbe Temperatur von 15°.

Beobachter	Jahr	Methode	Resultat
Clark	1872	Absolute	1·4378
Carhart	1882	Silbervoltameter	1·4329
Rayleigh	1884	Absolute	1·4345
Ettinghausen	1884	Silbervoltameter	1·434
Glazebrook und *Skinner*	1892	Silbervoltameter	1·4344
Kahle	1896	Absolute	1·4322
Jaeger und *Kahle*	1898	Silbervoltameter	1·4328
" " "	1899	Silbervoltameter	1·4329
Carhart und *Guthe*	1899	Absolute	1·4333

Sieht man von Clarks Resultat ab, dessen Zellen wegen des Gebrauchs aufgekochter Lösungen von Zink- und Merkurosulfat mit den anderen nicht direkt vergleichbar sind, so ergiebt sich als Mittel der drei absoluten Bestimmungen der Wert 1·4333 Volt bei 15°. Daraus würde folgen, dass die elektromotorische Kraft des Clarkelements bei 15° näher an 1·433 als an 1·434 Volt liegt.

H. M. Goodwin.

---

36. Der Einfluss der Schwere und des Druckes auf elektrolytische Erscheinungen von Rolla R. Ramsey (Phys. Review **13**, 1—31. 1901). Die bei der elektrolytischen Überführung eines Metalles von der Anode zur Kathode geleistete Arbeit ist verschieden, je nachdem die Überführung von unten nach oben der Schwerkraft entgegen oder in einer horizontalen Ebene stattfindet. Wenn daher ein elektrolytisches Bad, in dem ein Strom fliesst, aus der horizontalen in die vertikale Lage gedreht wird, so muss sich dabei, wie Maxwell im Jahre 1878 zuerst ausführte, eine elektromotorische Kraft entwickeln. Die Voraussage wurde später durch Versuche über die Elektrolyse der Chloride der metallischen Erden bestätigt. Der einleitende historische Teil der vorliegenden Arbeit giebt eine Übersicht über die auf diese Frage bezüglichen Versuche. Die neuen in dieser Arbeit beschriebenen Versuche beziehen sich auf den Einfluss der Schwere auf die elektromotorische Kraft bei der Elektrolyse von Zink- und Kadmiumsulfatlösungen. Bei einer 10%igen Zinksulfatlösung war die elektromotorische Kraft der Polarisation negativ, so dass der resultierende Strom in der Röhre nach oben der Schwere entgegen floss. Dieses Resultat stimmt mit der Theorie überein, denn während 32·5 g Zink mit dem Strome nach oben wandern, gehen 57·7 g SO_4 nach unten zur gegenüberliegenden Elektrode, und der Überschuss der Masse von SO_4 über die des Zinks hat die beobachtete elektromotorische Kraft zur Folge. Bei den Kadmiumsulfatlösungen ergeben sich besser stimmende Resultate als bei den Zinklösungen. Bei einer 10%igen Lösung war die elektromotorische Kraft pro Zentimeter Höhe gleich $-1{\cdot}75.10^{-8}$ Volt; bei einer 46%igen (nahezu gesättigten) Lösung betrug der beobachtete Wert pro Zentimeter Höhe $+4{\cdot}78.10^{-8}$ Volt.

Ausserdem studierte der Verf. den Einfluss von Druck auf die elektromotorische Kraft verschiedener Elemente (das Clark-, Kadmium-, Kalomelelement und andere), indem er zwei gleichartige Elemente gegeneinander schaltete und in einem von ihnen den Druck bis zu 300 Atmosphären ansteigen liess. Im allgemeinen nahm die beobachtete elektromotorische Kraft mit dem Drucke linear zu. Ausnahmen bildeten eine Kupfersulfatzelle und eine alte (geschwärzte) Silberchloridzelle; bei der ersten nahm die elektromotorische Kraft mit zunehmendem Drucke etwas ab; bei der zweiten wuchs sie zuerst sehr rasch, um darauf abzunehmen. *H. M. Goodwin.*

---

37. Eine neue Lösung für das Kupfervoltameter von William K. Shepard (Amer. Journ. of Sc. (4) **12**, 49—56. 1901). Um die Grenzen zu erweitern, zwischen denen die Stromdichte in einem Kupfervoltameter sich bewegen darf, untersuchte der Verf. den Einfluss eines Zusatzes eines geringen Prozentsatzes an Chlorammonium zur Kupfersulfatlösung, da schon früher Beach gefunden hatte, dass dieser Zusatz im Falle einer Kupfernitratlösung zum genannten Ziele führt. Die Lösung wurde wie folgt dargestellt: eine gesättigte Kupfersulfatlösung wurde während einer kurzen Zeit zum Sieden erhitzt und dann während einer Stunde auf 100° erhalten; die ganze Zeit ist die Lösung in Berührung mit metallischem Kupfer, welches den Zweck hat, die Lösung stets neutral zu erhalten. Darauf werden zur Lösung 0·05% Chlorammonium hinzugefügt. Versuche zeigen, dass mit dieser Lösung Niederschläge, die bis auf 0·1% genau sind, erhalten werden konnten mit Stromdichten, die zwischen 2 und 7 Ampère pro qcm variierten, und bei Temperaturen von 20—40°. *H. M. Goodwin*

---

38. Polarisation und innerer Widerstand von elektrolytischen Zellen von Martin D. Atkins (Phys. Review **13**, 102—125, 182—192. 1901). Der Zweck dieser Untersuchung besteht in der Prüfung der Gültigkeit der Wiedeburgschen Theorie der Polarisation (**14**, 556) im Falle verschiedener elektrolytischer Zellen. Die bearbeiteten Hauptprobleme bestehen in der Untersuchung des Einflusses des Stromes auf die scheinbare Veränderung des inneren Widerstandes einer Zelle und die Bestimmung der Genauigkeit, mit der die aus der Wiedeburgschen Theorie abgeleiteten Formeln die Versuchsresultate wiedergeben. Der Apparat war derart eingerichtet, dass man mittels einer Reihe durch ein Pendel geregelter Kontakte einen Strom durch eine elektrolytische Zelle von bekanntem Widerstand fliessen liess, und das Potential an den Enden eines jeden der Kontakte nacheinander zur Ladung eines Kondensators verwendete, welcher unmittelbar darauf sich durch ein ballistisches Galvanometer entlud. Der scheinbare innere Widerstand der Zelle wurde dann mit dem aus der Theorie hergeleiteten verglichen.

Die Hauptergebnisse können folgendermassen zusammengefasst werden: 1. Elektroden aus Kupfer in Kupfersulfat und Zink (in Form amalgamierter Platten oder als flüssiges Amalgam) in Zinksulfat gaben bei verschiedenen Stromintensitäten Resultate, die mit einer Formel von Bartoli-Wiedburgscher Form vollständig übereinstimmen, vorausgesetzt, dass man die Elektroden zuerst in die Lösung bringt. Der innere Widerstand dieser Zellen ist daher, in Übereinstimmung mit den Annahmen der Theorie, konstant. 2. Elektroden aus Silber in Silbernitrat und Zink (nicht amalgamiert) in Zinksulfat zeigen ebenfalls im grossen und ganzen eine genügende Übereinstimmung mit der Theorie. 3. Polierte Platinelektroden in Schwefelsäure erfüllen die Erfordernisse der Theorie nicht. 4. Sämtliche genannten Elektroden weisen beim Stehen in ihren entsprechenden Lösungen eine bedeutende Zunahme des scheinbaren inneren Widerstandes auf, die aber kaum als Zunahme des wirklichen Widerstandes der Zelle zu deuten ist. 5. Die Untersuchung des Einflusses der Grösse der Elektroden und der Zeitdauer des Stromes auf die Konstanten der Wiedeburgschen Formel bestätigt die Theorie nicht, ob zwar eine Gleichung von derselben Form wie die vorgeschlagene am besten die für den inneren Widerstand und die Polarisation der untersuchten Zellen erhaltenen Kurven auszudrücken scheint. *H. M. Goodwin.*

---

39. Sekundäre Reaktionen bei der Elektrolyse von Joseph W. Richards (Journ. Franklin Inst. **152**, 201—225. 1901). In dieser Abhandlung wird eine Klassifikation der zahlreichen Typen der bei der Elektrolyse vorkommenden sekundären Reaktionen und eine Berechnung der in jedem gegebenen Falle zur Bewirkung der Zersetzung erforderlichen Spannung gegeben. Die Berechnungen gründen sich auf die Anwendung des sogenannten Thomsonschen Gesetzes auf die thermochemischen Daten, die der Bildung der Endprodukte der Elektrolyse entsprechen. Die vom Verf. entwickelte Klassifikation der sekundären Reaktionen ist im wesentlichen dieselbe, wie die von Ostwald gegebene (Lehrb. d. allgem. Chemie **2**, 968), mit Ausnahme einiger hinzugefügter Unterabteilungen. Jede Gruppe von Reaktionen wird durch zahlreiche Beispiele illustriert.

H. M. Goodwin.

---

40. **Elektrochemische Wirkung** von C. J. Reed (Journ. Franklin Inst. 151, 369—393, 401—413; **152**, 46—58. 1901). In diesen Abhandlungen setzt der Verf. seine Ansichten über die Theorie der elektrochemischen Wirkung in primären Elementen und elektrolytischen Bädern, über die Theorie der Polarisation und über die Natur der elektrischen Leitfähigkeit ausführlich auseinander. Er betrachtet die Annahme der Existenz freier Ionen, die Dissociationstheorie von Arrhenius und sogar die Vorstellungen über die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse als für die Erklärung irgend einer der bekannten elektrochemischen Erscheinungen vollkommen überflüssig; als Ersatz schlägt er eine modifizierte Form der altehrwürdigen Grotthusschen Kettenhypothese vor, und der Leser sei wegen der Einzelheiten derselben auf das Original verwiesen.

H. M. Goodwin.

---

41. **Thermodynamik der Voltaschen Zelle** von Henry S. Carhart (Phys. Review **11**, 1—13. 1900). Der Verf. bietet eine Ableitung der Gibbs-Helmholtzschen Formel für die elektromotorische Kraft einer Voltaschen Zelle, in der aber statt des resultierenden Temperaturkoëffizienten der Zelle die einzelnen Temperaturkoëffizienten der beiden Elektroden auftreten. Die Formel wurde geprüft durch Verfolgung, mittels eines Thermoelements aus Eisen und Konstantandraht, der Temperaturveränderungen in den die Elektroden eines Daniellelements umgebenden Lösungen. Die beiden Hälften des Elements waren vollkommen ähnlich und voneinander durch eine Wand aus feinem unglasierten Porzellan getrennt. Die von der Lötstelle angezeigte Temperaturdifferenz pro Sekunde war der Stromintensität proportional, wie es die Theorie verlangt, und der beobachtete Wert stimmte mit dem aus den thermochemischen Angaben und der Wärmekapazität des Elements berechneten gut überein. *H. M. Goodwin.*

---

42. **Die elektromotorische Kraft von Metallen in Cyanidlösungen** von S. B. Christy (Trans. Amer. Inst. Mining Engineers **30**, 864—946. 1901). Die ersten 26 Seiten dieser Abhandlung sind einer ausgezeichneten kurzgefassten Darlegung der Nernstschen Theorie der Voltaschen Zelle und der Theorien der Lösungen und der elektrolytischen Dissociation, auf die sich die erstere gründet, gewidmet. Besondere Aufmerksamkeit wird den Cyanidlösungen geschenkt, in denen die Ionen der schweren Metalle als solche nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind und zum grössten Teil als ein Bestandteil in ein komplexes Anion eingehen.

Der experimentelle Teil der Arbeit enthält Messungen der absoluten Potentialdifferenz zwischen einer grossen Anzahl von Metallen in Berührung mit Cyankaliumlösungen von normaler bis zu ein Milliontel normaler Konzentration. Die Potentiale wurden mittels einer Ostwaldschen Normalelektrode gemessen; als Messinstrument diente ein Wiedemannsches Galvanometer, wobei die Ablenkungs- und die Poggendorffsche Kompensationsmethode zur Verwendung gelangte.

Die Resultate werden graphisch diskutiert. Da nach Nernst die absolute Potentialdifferenz (π) zwischen Metall und Lösung durch die Formel:

$$\pi = K_1 \ln \frac{P}{p} = K_2 - K_1 \ln p$$

gegeben ist, in der K_1, K_2 Konstanten und p den osmotischen Druck des Ka-

tions, der seiner Konzentration (c) proportional ist, bezeichnen, so folgt, dass, wenn man π als Ordinate und $\ln p$, oder die zu ihm proportionale Grösse $\ln c$, als Abscisse aufträgt, die erhaltenen Punkte auf einer geraden Linie liegen. Im allgemeinen war dies bis zu Verdünnungen von 1000—10000 Litern der Fall; jenseits dieser Verdünnung nahm das Potential viel langsamer als der logarithmischen Formel entsprechend ab.

Es kamen zur Untersuchung die Metalle Zink, Kupfer, Gold, Silber, Blei, Quecksilber und Eisen; die Ergebnisse werden vom Verf. im Zusammenhange mit denen von von Oettingen diskutiert. In normaler Cyankaliumlösung war die Reihenfolge der Metalle die soeben angegebene. In sehr verdünnten Lösungen wurde sie wie folgt: Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber.

Der letzte Teil der Arbeit ist der Untersuchung der Abhängigkeit des Auflösungsvermögens von Cyanidlösungen für Gold von ihrer Konzentration und von der Menge des in ihnen gelösten Sauerstoffs gewidmet. Die Versuche zeigen, dass das Lösungsvermögen des Cyanids zweifelsohne durch die Gegenwart von aufgelöstem Sauerstoff gesteigert wird, und dass dies Auflösevermögen darum in einer 5—10%igen Lösung das Maximum erreicht, weil bei dieser Konzentration die kombinierte Wirkung des gelösten Sauerstoffs und der Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Lösung ihren grössten Wert erreicht. Der Einfluss der Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung wurde ebenfalls untersucht.

H. M. Goodwin.

Bücherschau.

Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen von W. Böttger. 249 S. Leipzig, W. Engelmann 1902. Preis in Leinen geb. M. 7.—.

Endlich das Buch, welches wir nötig hatten! Dies wird der Ruf aller derer sein, welche zwar den Wunsch hegten, den elementaren analytischen Unterricht auf dem Standpunkte der heutigen Chemie zu erteilen, in der vorhandenen Litteratur aber nicht das Buch fanden, welches man dem Schüler nicht nur zur Orientierung, sondern zum Zwecke der Einzelarbeit in die Hand geben konnte. In der That hofft der Berichterstatter nichts Geringeres, als dass der vorliegende Grundriss künftig ebenso das allgemein benutzte Lehrbuch der qualitativen Analyse sein wird, wie es zu ihrer Zeit die Werke von Will und Fresenius waren.

Allerdings ist die Zeit hierfür noch nicht völlig hereingebrochen, sie ist aber sehr nahe. Nach anderweitigen geschichtlichen Erfahrungen zu urteilen, werden weniger als zehn Jahre ins Land gehen, bis in der Mehrzahl der chemischen Laboratorien im Sinne dieses Buches unterrichtet werden wird. Ob es dann freilich selbst die erwartete hervorragende Stellung einnehmen oder durch ein inzwischen erschienenes, noch besseres ersetzt sein wird, lässt sich nicht voraussehen; doch wird jedenfalls jener künftige Verfasser Mühe genug haben, seinen Vorgänger zu übertreffen.

Die Darstellung der analytischen Einzelheiten baut sich ganz und gar in der Reihe auf, wie die Operationen im Unterricht ausgeführt zu werden pflegen. Es wird mit der Schilderung der Fällung mittels Salzsäure begonnen, woran sich alsbald Darlegungen bezüglich der Löslichkeit, der an den Ionen haftenden Reak-

tionen, der Komplexbildung schliessen, welche zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen dienen. Dann folgt die eingehendere Beschreibung der durch diese Fällung gekennzeichneten Ionen, des Silber-, Blei- und Merkuroions mit Hilfe der charakteristischen Reaktionen, wobei wiederum kein Vorgang ohne die zugehörige Erläuterung bleibt. In solcher Weise begleitet der Verf. den Schüler durch die sechs Gruppen der Kationen und die fünf Gruppen der Anionen. Erst nachdem derart alle in der Analyse auftretenden Ionen genau bekannt geworden sind, wird die Untersuchung zusammengesetzter Körper mit den zugehörigen Vorproben und dergleichen behandelt. Eine dem Buche beigegebene Tabelle, die unabhängig von diesem gebraucht werden kann, erleichtert die Anwendung der erlernten Reaktionen und schützt gleichzeitig das Werk gegen die zerstörenden Wirkungen, denen es sonst auf dem Laboratoriumstische ausgesetzt wäre.

Die seltenen Elemente sind aus pädagogischen Gründen im regelmässigen Gange nicht berücksichtigt; ihre Reaktionen finden sich jedoch am Ende des Werkes angegeben.

Was den Inhalt und die Darstellung anlangt, so ist sachlich kaum etwas zu beanstanden. Vielleicht geht die Angabe, dass die Ionen der Metalle mit diesen selbst isomer sind, etwas weiter, als eine strenge Ausdrucksweise gestattet, da die Ionen ganz wohl Hydrate sein können; doch ist diese mögliche Ungenauigkeit nicht von Bedeutung für den vorliegenden Zweck, da die Untersuchungen ausdrücklich auf wässerige Lösungen beschränkt worden sind. Im Stil wird man eine gewisse Schwerfälligkeit bemerken, die von der Sorgfalt herrührt, mit welcher der Verfasser mögliche Missverständnisse auszuschliessen sich bemüht. Dies ist wohl auch der erheblichste Anstand, der an dem Buche zu machen wäre, und den der Verfasser selbst empfindet. Es ist indessen zu erwarten, dass bei der hoffentlich bald auszugebenden zweiten Auflage auch in dieser Richtung Verbesserungen vorgenommen werden können.

Es bleibt noch eine ernste Frage zu erörtern übrig, welche sich namentlich diejenigen Fachgenossen vorlegen werden, welche nach der älteren, seit Liebig wesentlich unverändert gebliebenen Weise die qualitative Analyse zu unterrichten gewohnt sind. Es ist die Frage: ist diese neue Art des Unterrichts nicht zu schwer für den Anfänger?

Die Antwort lässt sich natürlich nicht anders geben, als auf Grund praktischer Erfahrung. Nun wird im Laboratorium des Berichterstatters seit einer ganzen Reihe von Jahren in dem Sinne unterrichtet, in welchem das vorliegende Buch geschrieben ist, und seit fünf Jahren lässt sich in den Verbandsprüfungen der Grad der Sicherheit, mit welcher der Unterricht dem Schüler das beabsichtigte Wissen beibringt, an dem gesamten Material feststellen. Die Ergebnisse können nicht anders als sehr befriedigend bezeichnet werden. Wenn also auch nicht geleugnet werden soll, dass die neue Art des Unterrichts höhere Anforderungen an die geistige Mitarbeit des Schülers stellt, so muss doch betont werden, dass diese Anforderungen erfüllt werden können, und zwar nicht nur von den Besten, sondern vom Durchschnitt.

Soll man nun aber dem Schüler bereits auf einer so frühen Stufe diese Dinge beibringen? Die Antwort muss unzweifelhaft Ja lauten, denn wann sollen sie ihm denn sonst beigebracht werden? Will man den Schüler seine Arbeit erst ganz mechanisch machen lassen, um ihm erst später das zu sagen, was erst diese mechanische Arbeit interessant, ja verständlich macht? Und wenn wir der Sache

auf den Grund gehen, sind denn die neuen Begriffe gar so schwer und unzugänglich? Keiner von den Gegnern des neuen Unterrichts findet einen Anstand daran, dem Schüler bereits im ersten Semester die überaus schwierigen und bedenklichen Begriffe des Atoms und der Molekel, der Konstitution und Valenz vorzulegen. Welche grösseren Schwierigkeiten haben denn die experimentell belegbaren Begriffe Ion oder Löslichkeitsprodukt?

Vor vier oder fünf Jahren ging durch die chemischen Kreise eine plötzliche Beunruhigung bezüglich der Ausbildung unseres chemischen Nachwuchses in der anorganischen und analytischen Chemie, und viele, sonst erfahrene Männer glaubten, durch Exameneinrichtungen mit möglichst hoch gesteigerten Forderungen den vorhandenen Übelständen abhelfen zu können. Glücklicherweise hat sich rechtzeitig die Erkenntnis geltend gemacht, dass diese Übelstände die natürliche Folge des durch die Entwickelung bedingten, aber doch pädagogisch unverhältnismässigen Vorwiegens der organischen Chemie im Unterricht und in der Forschung gewesen sind, und dass die Abhilfe nicht auf diesem Wege, sondern in einer Steigerung der Ziele des Unterrichts in der anorganischen und analytischen Chemie gesucht werden muss. Nun, hier bietet sich diese Abhilfe durch den natürlichen Entwickelungsgang der Wissenschaft von selbst dar; dass die neue Art des Unterrichts gerade wegen der höheren Anforderungen um so besser geeignet ist, den Chemiker auf eine höhere Stufe des Wissens und Könnens zu heben, dass sie um so besser chemisch denken lehrt, wird nur der leugnen, der unter „chemisch denken" eine von der gewöhnlichen Logik unabhängige Art der Denkthätigkeit versteht.

Und so seien dem Buche die besten Wünsche auf den Weg gegeben. Dass es seinen Weg machen wird, ist nicht zu bezweifeln; möge es ihn recht schnell machen! *W. O.*

Fortschritte der Physik im Jahre 1899. Zweite Abteilung, Physik des Äthers. LII + 935 S. Preis M. 34.—. — **Dritte Abteilung, komische Physik.** XLIII + 544 S. Preis M. 20.—. Braunschweig, W. Vieweg & Sohn 1900.

Fortschritte der Physik im Jahre 1902. Halbmonatliches Litteraturverzeichnis. Preis jährlich M. 4.—. 9 Hefte. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1902.

Durch die nachträgliche Anzeige des Jahrganges 1899 der „Fortschritte" wünscht der Ref. eine Unterlassungssünde gut zu machen, die er durch das Versäumnis der rechtzeitigen Anzeige begangen hat; die beiden vorliegenden Bände erschienen bereits im Laufe des auf das Berichtsjahr folgenden Jahres. Da die Herausgabe in den bewährten Händen der früheren Leiter lag, so wäre in der That auch nur die frühere Anerkennung der schnellen und sachlichen Berichterstattung zu wiederholen gewesen.

Seitdem hat sich indessen insofern eine Änderung vollzogen, als Prof. Börnstein im Interesse seiner anderen Arbeiten sich von der Leitung der „Fortschritte" zurückgezogen hat, so dass sie in ihrem physikalischen Teil von K. Scheel allein, in ihrem kosmischen wie früher von R. Assmann geleitet werden. Herrn Prof. Börnstein gegenüber werden die Fachgenossen stets dessen eingedenk bleiben, dass er in einer äusserst kritischen Zeit, in welcher der Fortbestand der „Fortschritte" ernstlich in Frage stand, mit grösster persönlicher Aufopferung und Hingabe das Schiff durch alle Klippen gesteuert und so der Wissenschaft ein unentbehrliches Organ erhalten hat.

In dem seit dem Beginn des laufenden Jahres erscheinenden **halbmonatlichen Litteraturverzeichnis** liegt eine sehr dankenswerte Erweiterung des Thätigkeitsgebietes der Herausgeber der „Fortschritte" vor. Auch im wissenschaftlichen Betriebe der Physik ist das Zeitmass kleiner geworden. Ebenso wie nicht mehr die monatlich (wenn auch äusserst pünktlich) erscheinenden „Annalen" genügen, um dem Publikationsbedürfnis der an der Arbeit befindlichen Fachgenossen zu befriedigen, sondern durch die allwöchentlich auftretende „Physikalische Zeitschrift" ergänzt werden müssen, so reicht auch die beschleunigte Herstellung des Jahresberichtes nicht mehr aus, um schnell genug Nachricht zu bringen. Hier sind vor zwanzig Jahren bereits die Beiblätter helfend eingetreten; eine noch grössere Beschleunigung wird jetzt durch den Verzicht auf die inhaltliche Berichterstattung erzielt, indem nur die systematisch geordneten Titel der inzwischen erschienenen physikalischen Abhandlungen sofort nach dem Erscheinen mitgeteilt werden.

Systematisch geordnet! Damit kommt der Berichterstatter auf eine alte Klage zurück. In diesen Heften, wo unter jedem Titel nur wenig Nummern verzeichnet sind, kommt die Unzulänglichkeit des uralten Schemas, an dem die „Fortschritte" immer noch aus Pietät (denn ein anderer Grund ist nicht ersichtlich) festhalten, besonders schmerzlich zu Tage. Namentlich der Physikochemiker muss die ihn interessierenden Sachen unter mindestens fünf verschiedenen Titeln nachsuchen und würde sich gröblich täuschen, wenn er sich mit dem begnügte, was unter „physikalische Chemie" verzeichnet ist. Dies ist ein Punkt, der schleunige Änderung verlangt, und die Deutsche physikalische Gesellschaft wird hierdurch formell gebeten und aufgefordert, ihn in ernstliche Erwägung zu ziehen. Der Berichterstatter hat seit Jahr und Tag immer wieder auf die hier vorhandenen Missstände hingewiesen, ohne einen Erfolg erzielt zu haben. Von zuständiger Seite ist ihm allerdings mitgeteilt worden, dass die Frage eben bereits bearbeitet wird. Er hat aber nicht unterlassen mögen, auch an dieser Stelle nochmals auf die vorhandene dringliche Notwendigkeit hinzuweisen: „Versagen kannst Du's nicht, so thu' es bald!" *W. O.*

K. Koppes Anfangsgründe der Physik. Ausgabe B, II. Teil, Hauptlehrgang von A. Husmann. 4. Auflage der neuen Bearbeitung. 452 S. Essen, G. D. Bädeker 1902. Preis in Leinen geb. M. 5.20.

Naturlehre von A. Lanner. 377 S. Wien, J. Roth 1902. Preis M. 4.50; geb. M. 5.20.

Die beiden vorliegenden Schullehrbücher der Physik, von denen das erstgenannte bereits nach früheren Auflagen an dieser Stelle erwähnt worden ist, zeigen viele Ähnlichkeit mit einander. Insbesondere macht sich in beiden das ernstliche Bestreben geltend, den Lehrvortrag den Anforderungen der fortschreitenden Wissenschaft auch in Bezug auf deren erkenntnistheoretische Seiten anzupassen. So zeigen sich beiderseits Versuche, dem Energiebegriff die ihm gebührende Stellung anzuweisen, freilich mit einer durch die Vorschriften der entsprechenden Lehrpläne (des preussischen und des österreichischen) begrenzten Weise. Allerdings scheint dem Berichterstatter, dass namentlich der ungemein verständig abgefasste österreichische Lehrplan in dieser Beziehung ein noch kräftigeres Vorgehen gestattet hätte. Beide Verfasser binden sich noch zu sehr an die Newtonsche

Formulierung der mechanischen Prinzipien, welche neben ihren sehr grossen Vorzügen den erheblichen Nachteil haben, dass in ihnen eine Scheidung der Distanzenergie von der Bewegungsenergie nicht vorgenommen ist. Hieraus entspringt die jedem gewissenhaften Lehrer entgegentretende grosse Schwierigkeit, auf einmal eine ganze Gruppe von neuen Begriffen (Geschwindigkeit, Beschleunigung, Kraft, Masse, Arbeit) einführen zu müssen, die einander bedingen und daher nicht voneinander getrennt entwickelt werden können. Wie nach der Ansicht des Berichterstatters dies zu ändern und insbesondere zunächst allein die Distanzenergie nebst dem Arbeitsbegriff zu behandeln ist, hat er in einer jüngst erschienenen Skizze (Zeitschr. für mathem. und naturwissensch. Unterricht **33**, 10. 1902) darzulegen versucht.

Im Sinne der Ausmerzung entbehrlicher hypothetischer Begriffe könnte noch manches geschehen. So hat die Einführung der „Molekularkräfte" in die Lehre von den Kapillaritätserscheinungen keinerlei Zweck; man reicht mit dem Begriff der Oberflächenenergie nicht nur ebensoweit, sondern erheblich weiter. So wüsste ich kaum, wie man die Vermehrung der Löslichkeit fester Körper mit Abnahme der Korngrösse, welche in letzter Zeit von mehreren Seiten experimentell nachgewiesen und gemessen worden ist, auf die Wirkung der „Adhäsion" und „Kohäsion" zurückführen könnte, während ihre energetische Ableitung auf elementarem Wege gar keine Schwierigkeit bietet.

So liessen sich noch viele Punkte bezeichnen, die in gleicher Weise einer Verbesserung fähig sind, doch soll es bei dem Gesagten sein Bewenden haben. Darf doch der Berichterstatter mit Freuden anerkennen, dass die immer wiederholten Mahnungen nach erkenntnistheoretischer Reinigung des Lehrvortrages nicht mehr auf dürren Boden fallen, sondern mehr und mehr Früchte tragen. Die schönste dieser Früchte, das leichtere und sicherere Verhältnis der thatsächlichen Verhältnisse durch die lernende Jugend, lässt sich allerdings nicht einzeln aufweisen; jeder Lehrer aber, der sich selbst ernstlich mit diesen Forderungen durchdringt, wird sie zu seiner Freude reifen sehen. *W. O.*

Druckfehlerberichtigungen.

Zu Band **40**, Heft 2 (Abhandlung Richards):

Seite 184, letzte Zeile, lies vernachlässigen statt vernachsässigen.

Zu Band **40**, Heft 4 (Abhandlung Richards und Archibald):

Seite 385, erste Zeile, lies Mialhe statt Miahle.
„ 389 Anm. unten lies Comey statt Corney.
„ 392, erste Zeile, lies Kurven statt Kuren.
„ 393, Zeile 12 von oben, lies $\underset{+}{x\,Cl'} + x\,H^{\cdot}$, statt $x\,H^{\cdot} + \underset{+}{x\,Cl'}$.
„ 396, Zeile 15 von oben, lies 2 statt z.
„ „ letzte Zeile, lies Quecksilberchlorür statt Quecksilberchlorids.
„ Zeile 18, lies Der statt Ber.

Über die Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon. I.

Von

B. Moritz und **C. Schneider.**

Der Ausgangspunkt unserer Arbeiten war durch die im chemischen Grossbetriebe beobachtete Thatsache gegeben, dass fein verteiltes metallisches Antimon bei Zutritt von Luft von wässerigen Lösungen gewisser organischer Säuren und ihrer sauren Salze aufgenommen wird.

Es liess sich durch die bisherigen mehr zum Zweck der Orientierung angestellten Versuche feststellen, dass die Löslichkeit des Antimons in einer gesetzmässigen Weise von dem Charakter der angewandten Säuren abhängt, welche vielleicht für Konstitutionsbestimmungen geeignet ist. Die Reaktionsprodukte des Antimons und der Lösungen wurden teils krystallinisch isoliert, teils führten die Versuchsdaten zu Schlüssen über die Zusammensetzung.

Die bei der Auflösung des Antimons z. B. in der Lösung eines sauren citronensauren, äpfelsauren oder milchsauren etc. Alkalisalzes unter Schütteln mit einem konstanten Volum Luft verbrauchte Sauerstoffmenge ergiebt sich aus der Druckabnahme, welche dem Partialdrucke des Sauerstoffs in der verwendeten Luft entspricht. Um die aufgenommene Antimonmenge mit dem absorbierten Sauerstoff zu vergleichen, muss das verwendete Antimonpulver vor dem Versuch von vorhandenem Oxyd befreit werden. Es gelingt leicht, durch mehrfache Digestion, z. B. durch Weinsäure oder den oben erwähnten Lösungen, fast vollkommen oxydfreies Metall zu erhalten. Zur genaueren Kontrolle wird in einer Probe der Flüssigkeit kurz vor Verschluss des Apparats das vor der Schüttelung gelöste Antimon bestimmt.

Ein derartiger Versuch ergab folgende Daten: Das mit Weinsäure digerierte Antimonpulver wurde noch feucht mit der Versuchslösung übergossen und das Gemenge in einem 100 ccm Kolben gewogen.

100 ccm Kolben + Antimon + Lösung	= 194·3 g
100 ccm Kolben	= 41·9 g
100 ccm Antimon + Lösung	= 152·4 g
Spezifisches Gewicht der Lösung 1·066 bei	= 20°
Spezifisches Gewicht des Antimons	6·715

Die verwendete Lösung enthielt im Liter: 140 g Citronensäure abgestumpft mit 25 g Na_2CO_3. Die obigen 100 ccm des Gemisches und weitere 133 ccm Lösung wurden in den Versuchskolben gegeben. Die Titration vor Verschluss des Kolbens ergab, dass die Lösung im Liter 0·68 g Sb_2O_3 enthielt. Der Verschluss des Kolbens wurde mit einem paraffinierten Kork und mit geschmolzenem Wachs bewirkt; die Verbindung mit einem Quecksilbermanometer wurde mit einem Luftpumpenschlauch, der auf einen seitlichen Glasstutzen des Kolbens aufgezogen war, hergestellt. Nach ein-, resp. dreistündigem Schütteln zeigte das *Hg*-Manometer 135 mm, resp. 155·6 mm *Hg* (mit Kapillarkorrektion) an. Dieser Unterdruck im Kolben bestand noch nach 12 Stunden unverändert.

Werden die Partialdrucke von O_2, N_2 und H_2O zu 0·206, 0·784 und 0·010 (die Bestimmung der Wasserdampftension im Kolben ergab 7·7 mm) angenommen, so berechnet sich bei vollständigem Verbrauch des O_2 eine Druckabnahme von 158·6 mm *Hg*; die beobachtete Druckverminderung betrug 155·6 mm *Hg*. Die Menge des zur Auflösung des Antimons verbrauchten Sauerstoffs ergiebt sich auf die folgende Weise:

Das Volum der im Apparat befindlichen Luft betrug nach Abzug des von der Lösung und dem Antimon eingenommenen Volums bei einem Barometerstande 770 mm *Hg* und 20° 720 ccm. Daraus, aus den Partialdrucken und der beobachteten Druckabnahme ergiebt sich das Volum des verbrauchten Sauerstoffs für 770 mm *Hg* und 20° zu 145·3 ccm. Das entsprechende Gewicht ist 0·1918 g O_2.

Das Volum der Lösung betrug 214·9 ccm. Nach dem Schütteln fand sich ein Antimongehalt von 6·00 g Sb_2O_3 im Liter, somit nach Abzug der anfänglich festgestellten 0·68 g eine Zunahme von 5·32 g Sb_2O_3. Von 214·9 ccm Lösung wurden dementsprechend 1·144 g Sb_2O_3 aufgenommen. Nimmt man an, dass für zwei Verbindungsgewichte *Sb* drei Verbindungsgewichte Sauerstoff verbraucht werden, so entsprechen 1·112 g Sb_2O_3, 0·1907 g *O*. Die thatsächlich absorbierte Menge betrug 0·1918 g. Vermutlich hängt die Sauerstoffabsorption mit der Bildung von Wasser und von *SbO* zusammen. Eine eingehende Diskussion müssen wir uns bis auf weitere Untersuchungen vorbehalten. Nach den bisherigen Ergebnissen kann jedoch das Auftreten von Wasserstoff in der gasförmigen Phase als ausgeschlossen betrachtet werden. Durch die folgenden Versuche wird gezeigt, dass die eben beschriebene Reaktion bei Abwesenheit von Luft nicht eintritt. In ein ca. 100 ccm fassendes Reagensglas wurden 60 g oxydfreies (s. oben) Antimonpulver und 80 ccm einer Lösung von reiner Gärungsmilchsäure, enthaltend 125 g

säure im Liter, eingefüllt. Die Milchsäure war vorher durch 38 g Na_2CO_3 auf jeden Liter partiell neutralisiert.

Das Gemenge wurde nach Entnahme einer Probe mit Paraffin übergossen und das Glas vor der Lampe zugeschmolzen.

Totale Versuchsdauer	ccm Probe	ccm Jodlösung[1]	g Sb_2O_3 im Liter
Vor der Schüttelung:			
0 Stdn.	5	0·05	0·1
Nach 3 Stunden Schüttelung im zugeschmolzenen Rohre:			
3 „	5	0·06	0·12
Luftzufuhr.			
Bei Durchleitung von Luft ³/₄ Liter pro Minute durch dieselbe Lösung:			
3 Stdn. 5 Min.	5	0·80	1·60
3 „ 25 „	5	4·50	9·0
3 „ 40 „	5	8·72	17·44

Die Rolle des Sauerstoffs bei der erwähnten Reaktion wird auch durch folgenden im grossen Massstabe im CO_2- und Luftstrome ausgeführten Schüttelversuch, den wir früher anstellten, illustriert. Hierbei kann allerdings der Einwurf gemacht werden, dass die CO_2 direkt hindernd auf den Schüttelvorgang einwirken könnte.

Die Vorrichtung bestand aus einem eichenen Fässchen von 35 Litern Inhalt, welches im Inneren, in der Längsaxe ein schaufelförmiges Holzrührwerk besass. Das Rührwerk wurde durch einen äusseren Antrieb maschinell bewegt. Der Apparat war durch Gummidichtungen gasdicht verschliessbar und konnte mit einem Zu- und Ableitungsrohr für Gase verbunden werden.

Die Beschickung des Apparats war die folgende: 12·3 kg Wasser, 4·1 kg 50 % technisch reine Milchsäure und 6·1 kg Antimonpulver. Da das Metallpulver nicht, wie im vorigen Versuche oxydfrei angewandt wurde, bestimmten wir die ohne Lufteinwirkung aufgenommene Antimonmenge. Der Apparat wurde geschlossen und mit einem Kohlensäureentwickler verbunden. Die erfolgte Verdrängung der Luft wurde gasanalytisch kontrolliert; es wurden 99·2 % CO_2 gefunden. Die wie im folgenden filtrierte Probe von 5 ccm der Flüssigkeit brauchte zur Oxydation des aufgenommenen Antimons 3·4 ccm einer Jodlösung, die 17·46 g Jod im Liter enthielt.

Darauf wurde das Rührwerk angelassen und wie in der Tabelle erwähnt operiert. Nach jeder Probenahme wurde stets gasanalytisch der

[1]) Die verwendete Jodlösung hatte einen Titer von 17·48 g Jod, im Liter entsprechend 1 ccm = 0·01 g Sb_2O_3.

Gehalt an CO_2 festgestellt und erst bei 99 % CO_2 das Rührwerk wieder angelassen.

Einwirkungsdauer	ccm Jodlösung
0 Stunden	3·4
3 „	3·35
4 „	3·6
5 „	3·6
6 „	3·8

Bei abgestelltem Rührwerk wurden 100 g calcinierter Soda in den Apparat gegeben. Nach erfolgter Gasanalyse wurde gerührt.

0·5 Stunden	3·8

Der Apparat blieb bei ausgeschaltetem Rührwerk 12 Stunden im CO_2-Strom stehen. Vor Beginn des Rührens wurden gasanalytisch ca. 85% CO_2 gefunden. Verstärkte Zuführung von CO_2. Darauf Anlassen des Rührwerkes bei 99·1% CO_2.

1 Stunde	4·2
2 Stunden	4·1
3 „	4·5
4 „	4·4
5 „	4·3

Um die hier erfolgte geringe Antimonaufnahme auf das zwölfstündige Stehen der Vorrichtung im lufthaltigen CO_2-Strom zurückzuführen, wurden jetzt noch weitere 200 g wasserfreie Soda (zugesetzte Menge: 300 g Na_2CO_3) mit 400 ccm Wasser, unter möglichster Vermeidung jedes Luftzutrittes in den Apparat gespült.

2 Stunden	4·4
3 „	4·35

Der Strom von Kohlendioxyd wurde nun unterbrochen, durch Öffnen von Klappen, der Luft freier Zutritt gegeben und das Rührwerk in Bewegung gesetzt.

0·25 Stunden	7·4
0·5 „	10·4
0·75 „	13·5
1 Stunde	16·6
1·25 Stunden	19·2
1·5 „	19·7
1·75 „	19·7
2 „	19·5

Nach Zusatz von 100 g wasserfreier Soda wurden für die entnommenen Proben verbraucht (gesamte zugesetzte Menge: 400 g Na_2CO_3):

0·25 Stunden	22·8
0·5	24·0
0·75	23·6

Nach weiterem Zusatz von 100 g Soda (insgesamt 500 g Na_2CO_3):

Einwirkungsdauer	ccm Jodlösung
0·5 Stunden	26·4
1 Stunde	26·6
1·5 Stunden	26·9
2 „	26·8

Nach weiterem Zusatz von 100 g Soda (insgesamt 600 g Na_2CO_3):

0·5 Stunden	27·9
1 Stunde	27·9.

Nach erneutem Zusatz von 50 g Soda (insgesamt 650 g Na_2CO_3):

0·5 Stunden	27·7
1 Stunde	28·2
1·5 „	28·0.

Nach weiterem Zusatz von 50 g Soda (insgesamt 700 g Na_2CO_3):

0·5 Stunden	28·0
1 Stunde	27·9
1·5 „	27·8

Zusatz von 100 g Soda (insgesamt 800 g Na_2CO_3):

0·5 Stunden	27·2
1 Stunde	26·8

Diese Versuche lassen erkennen, dass im CO_2-Strome ohne Luftzutritt die besprochene Reaktion nicht, resp. in viel geringerem Umfange stattfindet; ferner, dass die gelöste Menge des Antimons mit der Vergrösserung des Zusatzes von Natriumkarbonat bis zu einer gewissen Grenze zunimmt.

Nach Erreichung des durch die Konzentration der Säure und Base bedingten maximalen Antimongehaltes sinkt derselbe bei weiterem Sodazusatz.

Hier tritt dieser Fall ein, bevor durch das Äquivalent des Natriums und des eventuell zur Salzbildung befähigten *SbO* die Milchsäure vollkommen neutralisiert ist. Dieses Verhalten kann mit hydrolytischen Spaltungsvorgängen zusammenhängen.

Nachdem die Notwendigkeit der Sauerstoffzufuhr durch die bisher angeführten Versuche klar gestellt war, untersuchten wir, welche nur *O*, *H* und *C* enthaltenden Körper zum Eingehen dieser Reaktion befähigt sind.

Die Methode war im wesentlichen dieselbe, wie im Versuche mit Kohlendioxyd. Die Lösungen wurden mit Antimonpulver in Glaskolben untergebracht und ein Strom vorher mit Wasserdampf gesättigter Luft vermittelst einer Wasserluftpumpe durch das Gemenge hindurchgeführt. Es wurde ohne Thermostat bei Zimmertemperatur, 20°, operiert. Die

untersuchten Körper waren reinste Handelspräparate. Das Antimon zeigte geringe Mengen von Eisen, Blei und Oxyd, Sb_2O_3, als Verunreinigungen; sein Gehalt an Sb betrug 99·87 %.

Wässerige Lösungen von Glycerin, sowie wässeriger Methyl- oder Äthylalkohol und ihre Aldehyde nahmen keine Spur Antimon auf. 10 % Rohrzuckerlösung liess ebenfalls nach tagelanger Einwirkung des Luftstromes keine Antimonaufnahme erkennen.

Von aliphatischen Säuren wurden zunächst Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure (normal) und Valeriansäure in normaler Lösung als freie Säuren und als Natriumsalze mit Säureüberschuss untersucht. Buttersäure und Valeriansäure wurden in ca. 10 %igem Äthylalkohol gelöst. Während zwei- bis dreitägiger Luftdurchleitung wurden nur Spuren von Antimon in Lösung gebracht, die jodometrisch nicht bestimmbar waren. Die filtrierten Flüssigkeiten zeigten auf H_2S-Zusatz eine leichte, gelbrote Färbung; die geringe Abscheidung von Schwefelantimon entsprach nie einem höheren Antimongehalt der Lösungen als 0·03 g Sb_2O_3 im Liter. Das Antimonpulver liess nach dem Versuche auch keinen okkludierten Niederschlag erkennen. Die ungesättigte Akrylsäure nimmt ebenfalls kein Antimon auf.

Ganz anders gestaltete sich das Bild bei den betreffenden einbasischen hydroxylierten Säuren. In der nachstehenden Tabelle sind diejenigen Konzentrationen angegeben, welche für den betreffenden Säuregehalt das Maximum der Antimonaufnahme darstellen. Die freien Säuren wurden stets so lange im Luftstrom mit Antimonpulver behandelt, als durch Jodlösung eine Zunahme des Sb_2O_3-Gehaltes zu konstatieren war. Darauf wurde Na_2CO_3 in gewogenen Portionen so lange hinzugefügt, als sich eine Erhöhung des Antimongehaltes bemerkbar machte. Vor jedem neuen Sodazusatze wurde in einer Probe der Flüssigkeit, ausser auf jodometrischem Wege, das Antimon gewichtsanalytisch als SbO_2 oder Sb_2S_3 bestimmt. Die antimonfreie Flüssigkeit wurde eingedampft, geglüht, und der Sodagehalt titriert. Der Gehalt an Säure in den Proben wurde gleichfalls kontrolliert.

Hier, wie im folgenden liess sich der Punkt, bei welchem unter gegebenen Verhältnissen das Maximum der Antimonaufnahme stattfand, nicht scharf feststellen. Klare Filtrate, besonders die, die nur Säure und Antimon enthielten, liessen bei konstanter Temperatur nachträglich oft Niederschlagsbildungen und Verminderung des Antimongehalts in der Flüssigkeit erkennen. Ebenso komplizierend wirkt der Umstand, dass jeder Sodazusatz zuerst ein Ansteigen, später ein mehr oder weniger ausgesprochenes Sinken des Antimongehaltes veranlasst. Dieses Ver-

halten erweckt den Eindruck, als ob die Reaktion gleichsam „über das Ziel hinausschiesst, und das System nicht aperiodisch der Gleichgewichtslage zustrebt“. Zu erklären ist die Thatsache wohl dadurch, dass die Einwirkung der freien Säure auf Antimon auch dann noch stattfindet, wenn dieser Säureanteil zur Lösung der hydrolytisch spaltbaren Reaktionsprodukte notwendig ist. Es tritt demnach keine Rückbildung schon gebildeter, sondern eine Ausfällung neuer Produkte ein.

Tabelle 1. 20°.

	Sb_2O_3 maximal g im Liter	Säurekonzentration g im Liter	Na_2CO_3-Zusatz g im Liter	Molekulargewicht	Molekul. Konzentration Säure : $Na_2CO_3 : Sb_2O_3$
Glykolsäure	6	76	—	76	
$CH_2\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$	26	77	10		1·01 : 0·094 : 0·090
	25·9	77	21		1·01 : 0·194 : 0·090
Milchsäure				90	
$CH\begin{cases} OH \\ COOH \\ CH_3 \end{cases}$	9	125	—		
	57·8	125	43		1·39 : 0·405 : 0·201
	13	93·6	—		
Oxybuttersäuren:	8	94	—	104	
$\alpha\text{-}CH\begin{cases} OH \\ COOH \\ CH_2-CH_3 \end{cases}$	36·6	98	28		0·942 : 0·264 : 0·127
$\beta\text{-}CH\begin{cases} OH \\ CH_3 \\ CH_2-COOH \end{cases}$	1·2	54	—		
	1·7	58	12		0·554 : 0·113 : 0·006
Oxyisobuttersäure[1]):					
$C\begin{cases} (CH_3)_2 \\ OH \\ COOH \end{cases}$	22	108	—		
	(41)	104	(24)		1·0 : 0·226 : 0·142

Die Zahlenwerte dieser Tabelle gestatten den Schluss, dass das Vorhandensein und die gegenseitige Stellung der Gruppen ***COOH*** und ***OH*** den Umfang der Reaktion bestimmen. Leider standen uns von den drei untersuchten Oxybuttersäuren nur geringe Quantitäten zu Gebote; die vierte Isomere haben wir bisher nicht in Untersuchung nehmen können. Das Verhalten der drei Oxybuttersäuren findet eine Erklärung, wenn man annimmt, dass die Bindung von ***COOH*** und ***OH*** an das gleiche *C*-Atom für den Verlauf der Reaktion massgebend ist. Die von der β-Säure aufgenommenen Antimonmengen müssen wohl zum grössten Teil auf geringe Verunreinigung des Präparates mit den Isomeren zurückgeführt werden. Ein vollkommen reines Präparat liess sich nicht beschaffen. Einen weiteren Einfluss auf die Reaktion scheint die Anzahl

[1]) Aus Mangel an Material konnte die Antimonaufnahme der Oxyisobuttersäure nicht bis ganz zur Grenze beobachtet werden.

der Wasserstoffatome auszuüben, welche direkt an das die Gruppen *COOH* und *OH* zusammenhaltende *C*-Atom gebunden ist.

Versuche mit zweibasischen Säuren.

Tabelle 2. 20°.

	Sb_2O_3 maximal g im Liter	Säurekonzentration g im Liter	Na_2CO_3-Zusatz g im Liter	Molekulargewicht	Molekul. Konzentration Säure $Na_2CO_3 : Sb_2O_3$
Oxalsäure	1·8	43·3	—	90	
COOH | *COOH*	21·5	43·3	23		0·481 : 0·217 : 0·074
Malonsäure	Spur	52	—	104	
$CH_2(COOH)_2$	Spur	52	25		
Bernsteinsäure	Spur	59		118	
	Spur	59	23		

Die Gesetzmässigkeit, nach welcher nur hydroxylierte Säuren die Reaktion eingehen, scheint bei der Oxalsäure eine Ausnahme zu erleiden. Berücksichtigt man jedoch die eigenartige Stellung der Oxalsäure im Vergleich mit anderen zweibasischen Säuren, so erscheint die eben angeführte Regel auch hier gewahrt, wenn letztere in allgemeinerer Form ausgedrückt wird. Giebt man ihr die Fassung: Die Reaktion mit Antimon und Luftsauerstoff gehen Körper ein, welche ein Kohlenstoffatom enthalten, an welches, neben anderen Gruppen oder Elementen, direkt ein Hydroxyl und ein Karboxyl gebunden sind, so sieht man, dass diese Regel auch hier zutrifft. Offenbar lässt sich jedes der beiden in den Karboxylen enthaltenen Hydroxyle als mit einem Karboxyl verbunden ansehen. Es ist ersichtlich, dass diese Fassung der vorliegenden Gesetzmässigkeit, auch den Beobachtungen an der β-Oxybuttersäure Rechnung trägt. In dieser sind die beiden massgebenden Gruppen nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden. Der Versuch zeigte eine sehr geringe Antimonaufnahme, die durch Alkalizusatz nicht erhöht wurde.

Das Verhalten der Malon- und Bernsteinsäure ordnet sich gleichfalls unter diese Normen.

Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Antimonpulver im Luftstrome entsteht schon nach einigen Minuten in der Lösung ein weisser Niederschlag. Derselbe löst sich in neutralem Kaliumoxalat zu der bekannten Antimon-Kaliumdoppelverbindung der Säure.

Durch fortgesetzte Luftzufuhr kann fast der gesamte Oxalsäuregehalt der Versuchslösung in Form dieses weissen Niederschlages erhalten werden.

Versuche mit Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure.

Tabelle 3. 20°.

	Sb_2O_3 maximal g im Liter	Säurekonzentration g im Liter	Na_2CO_3-Zusatz g im Liter	Molekulargewicht	Molekul. Konzentration Säure $Na_2CO_3 : Sb_2O_3$
Äpfelsäure	30	134	—	134	
	42	175	—		
	49	140	36		1·04 : 0·339 : 0·170
Weinsäure	43	135	—	150	
	24·8	75	—		
	60·1	72	21		0·48 : 0·208 : 0·209
Citronensäure	46	150	—	200	
	18·2	70	—		
	68	150	75		0·71 : 0·708 : 0·236
	23	71	17		0·33 : 0·16 : 0·08
	24	71	25		0·33 : 0·24 : 0·085

Die Darstellung krystallisierter Verbindungen aus den bisher in den Tabellen erwähnten antimonhaltigen Lösungen ist zum Teil mit Schwierigkeiten verbunden. Die Verminderung des Volums darf meist nur bei niederer Temperatur bewirkt werden, um Zersetzungen zu vermeiden. Ausser den bekannten Natrium- und Kaliumsalzen der Antimonoxalsäure und Weinsäure isolierten wir eine Verbindung der Milchsäure mit Natrium und Antimon, welche zuerst im deutschen Reichspatente Nr. 98939[1]) beschrieben ist.

Sie krystallisiert aus Lösungen, welche den in der Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen entsprechen, sobald dieselben bei ca. 100 mm *Hg*-Druck und ca. 70° bis auf das spezifische Gewicht 1·46 — 1·48 konzentriert sind. Sie stellt dann rosettenförmig vereinigte, feine Nadeln dar, welche der empirischen Formel $SbONa_2.(C_3H_5O_3)_3$ entsprechen. Die Verbindung ist leicht hydrolytisch spaltbar, und die antimonhaltigen Zersetzungsprodukte sind kaum löslich. Milchsäure drängt die Hydrolyse natürlich zurück.

Da alle dargestellten komplexen Säuren sehr geringe Wasserlöslichkeit zeigten, so erlauben die molekularen Konzentrationsdaten der Tabellen einen Schluss auf die Zusammensetzung der festen Körper, soweit der Antimon- und Natriumgehalt in Frage kommt. Beispielsweise würden die Daten für das erwähnte Salz: Milchsäure : Na_2CO_3 : Sb_2O_3 = 1·39 : 0·405 : 0·20, die Verhältnisse, Milchsäure: Na : SbO = 1·39 : 0·81 : 0·40 ergeben. In diesem Falle liegt auch das Verhältnis $(C_3H_6O_3)$: Na : Sb in der Lösung demjenigen in der festen Verbindung sehr nahe, da

[1]) D. R. P. Nr. 98939 G. H. Boehringer und Söhne.

zur Zurückdrängung der Hydrolyse nur ein geringer Säureüberschuss nötig ist.

Eingehendere Diskussion und Rechnungen müssen wir uns für weitere Arbeiten vorbehalten.

Von aromatischen Verbindungen haben wir mit negativem Erfolge Phenol, Benzoësäure und Salicylsäure in derselben Weise wie die aliphatischen Säuren geprüft. Dagegen gaben Lösungen von freier Gallussäure und Tannin, unter den gleichen Bedingungen, in wenigen Minuten antimonhaltige Niederschläge. Während bei den aromatischen Verbindungen die bisherige Beziehung, nach der nur Karboxyl und Hydroxyl führende Körper in die besprochene Wechselwirkung eintreten, erhalten bleibt, bedarf die neu einschränkende Bedingung, dass die beiden Gruppen an dasselbe C-Atom gebunden sein müssen, einer anderen Fassung, um den Verhältnissen Rechnung zu tragen. Denn die einfach hydroxylierte Salicylsäure ordnet sich dieser Regel, ohne Erweiterung derselben unter, während die mehrfach hydroxylierten Säuren, Gallussäure, Tannin, eine anders zu normierende Beziehung aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Konturen des allgemeinen Reaktionsbildes der untersuchten Körper angedeutet werden. Da sowohl Parallelversuche mit dem Antimon verwandten Metallen wie auch viele andere, besonders elektro- und andere physikalisch-chemische Daten, fehlen, so erscheint eine theoretische Auswertung der Beobachtungen zur Zeit verfrüht. Von Interesse dürfte es vielleicht sein, hier darauf hin zu weisen, dass die Darstellbarkeit einer nun wohl charakterisierten Reihe von Antimonverbindungen durch diese einfache Reaktion technische Bedeutung hat.

Reval, März 1902.

Laboratorium der Aktien-Gesellschaft
der Revaler Chemischen Fabrik, Richard Mayer.

Über die Löslichkeit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen.

Von

Frederick William Skirrow.

(Mit 16 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Die Frage der Löslichkeitsbeeinflussung und ihre Beziehung zu dem Daltonsche Gesetz hat neuerdings eine erhebliche Bedeutung für die Entwickelung der Lösungstheorien gewonnen[1]). Die Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze ist schon vielfach untersucht worden. Setschenow[2]), Steiner[3]), Gordon[4]), Roth[5]), Braun[6]) und andere haben die Absorption von Gasen in wässerigen Salzlösungen gemessen. Die Löslichkeit anderer Stoffe ist von Bodländer[7]), Euler[8]), Rothmund[9]) und anderen untersucht worden.

Das Hauptergebnis dieser Untersuchungen ist, dass die Salze, in Bezug auf die Stärke der Einwirkung, sich in eine Reihenfolge ordnen, welche bei den verschiedenen Substanzen genau dieselbe ist. Ja, nicht nur die Reihenfolge, sondern auch die Grössenordnung der Löslichkeitserniedrigung ist dieselbe.

---

[1]) Siehe Arrhenius, Diese Zeitschr. **31**, 229 (1899). — Rothmund, Zeitschrift für Elektrochemie **7**, 675 (1901). — Nernst, Diese Zeitschr. **38**, 494 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889).

[3]) Wied. Ann. **52**, 275 (1894). [4]) Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895).

[5]) Diese Zeitschr. **24**, 114 (1897).

[6]) Diese Zeitschr. **33**, 721 (1900).

[7]) Diese Zeitschr. **7**, 308 und 358 (1891).

[8]) Diese Zeitschr. **31**, 360 (1899).

[9]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).

Eine besondere Erscheinung tritt ausserdem beim Auflösen eines Gases in Alkohol-Wassergemischen auf. Man erhält in diesem Falle bei einer gewissen Konzentration des Alkohols ein Minimum der Gaslöslichkeit, und zwar liegt bei den verschiedenen Gasen das Minimum immer an derselben Stelle [1].

Müller weist darauf hin, dass bei demselben Alkoholgehalt auch mehrere andere Eigenschaften Minima oder Maxima zeigen. Schwefelsäure-Wassergemische zeigen ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Löslichkeit von Kohlensäure [2]) und Stickstoffoxyd [3].

Zunächst sieht man, dass nur wässerige Lösungen, und hier wiederum fast nur wässerige Salzlösungen untersucht worden sind. In einer Salzlösung ist die Dissociation immer ein störender Faktor und man hat somit eine Art ternärer oder quaternärer Gemische.

Etwa vorhandene allgemeine Gesetzmässigkeiten wären deshalb, a priori, am ehesten bei Löslichkeitskoëffizienten von schwerlöslichen Gasen in organischen Flüssigkeiten zu erwarten. Es wurde demnach auf Anregung des Herrn Privatdozent Dr. Luther die Untersuchung der Beeinflussung der Gaslöslichkeit nach dieser Richtung hin unternommen. Vor kurzem hat Just [4] die Löslichkeit von mehreren Gasen in einer Reihe von einheitlichen organischen Lösungsmitteln und auch in einigen Flüssigkeitspaaren gemessen [5].

Um ein allgemein gültiges Gesetz aufstellen zu können, wäre es nötig, eine weitgehende Untersuchung der Löslichkeit von verschiedenen Gasen in einer grossen Anzahl von Gemischen zu unternehmen. Aus praktischen Gründen kann diese Untersuchung in zwei Richtungen vorgenommen werden — entweder durch Bestimmung der Löslichkeit weniger Gase in vielen Flüssigkeiten —, wobei der von dem Lösungsmittel herrührende Faktor in den Vordergrund treten würde — oder durch Ermittelung der Löslichkeit vieler Gase in wenigen Flüssigkeiten

[1]) Müller, Wied. Ann. **37**, 24 (1889). — Lubarsch, Wied. Ann. **37**, 524 (1889). — Just, Diese Zeitschr. **37**, 361 (1901).

[2]) Setschenow, Bull. de l'Acad. Imp. de Sc. de St. Pétersbourg **22**, 102 (1876).

[3]) Lubarsch, loc. cit.

[4]) Loc. cit.

[5]) Nach Beendigung der vorliegenden Untersuchung erschien eine Arbeit von Levi (Gazz. chim. **31**, 513. 1902) über die Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln. Leider hat der Autor eine falsche Formel zur Berechnung seiner Zahlen benutzt, insofern als er das Volum der Gase im Absorptionsgefäss auf die veränderliche Temperatur der Gasbürette bezieht, statt das Volum des Gases in der Bürette auf die konstante Temperatur des Absorptionsgefässes zu beziehen, da ja bei dieser Temperatur Gleichgewicht sich thatsächlich einstellt.

— was den spezifischen Einfluss der Gasnatur ergeben würde. Die vorliegende Arbeit ist nach der ersten Richtung hin unternommen worden.

II. 1. Apparat und Methode.

Der von mir benutzte Apparat wurde zuerst von Herrn Professor Ostwald vorgeschlagen, von Gniewosz und Walfisz[1]) und Timofejew[2]) benutzt und später auch von Steiner[3]) und Just[4]) angewandt. Er besteht aus einer mit Manometer versehenen und mit Wassermantel umgebenen Gasbürette, welche oben mittels eines Dreiwegehahnes einerseits mit einem Gasvorrat und andererseits mit einem Absorptionsgefäss in Verbindung gesetzt werden kann. Der Hauptvorteil des Apparates liegt darin, dass die Sperrflüssigkeit (Quecksilber) und die zu untersuchende Lösung niemals in Berührung kommen. Eine nähere Beschreibung des Apparates und des Ganges der Versuche findet sich in der Arbeit von Just[4]). Im folgenden sei nur näher ausgeführt, inwiefern die Methode für die vorliegende Untersuchung umgeändert werden musste.

2. Darstellung des Gases.

Das Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure und Schwefelsäure durch gelindes Erhitzen gewonnen; die gleichzeitig gebildete Kohlensäure durch konzentrierte Kalilauge sorgfältig absorbiert und das entstehende Kohlenoxyd in einer Vorratsflasche von ungefähr 10 Litern Inhalt über vorher ausgekochtem Wasser aufgefangen. Allerdings genügt dann eine Darstellung des Gases für eine grosse Reihe von Bestimmungen, aber eben deshalb muss auch ganz besondere Sorgfalt darauf verwandt werden, dass das Gas vollkommen rein ist, und das Gasometer keine Undichtigkeiten aufweist. Sonst schleicht sich hierdurch ein konstanter Fehler in die Bestimmungen ein. Der Gasentwickelungsapparat wurde zuerst evakuiert, dann das Kohlenoxyd entwickelt und, nachdem der Gasdruck wieder auf eine Atmosphäre gestiegen, das Gas eine Stunde lang ins Freie geleitet, ehe es aufgefangen wurde. Das Gasgefäss wurde mit einem tief eingepressten paraffinierten Korkstopfen verschlossen, durch welchen die Gas- und Wasserzuleitungsröhren führten; ausserdem wurde ein Kitt von Bienenwachs und Kolophonium darüber gegossen, welcher sich als unzerbrechlich und vollkommen luftdicht erwies. Durch Analyse konnte man sich von der Reinheit des Gases überzeugen; ausserdem hat man eine weitere Kontrolle, wenn man von Zeit zu Zeit die Löslichkeit des Gases in einer bekannten Flüssigkeit misst.

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 70 (1887). [2]) Diese Zeitschr. **6**, 141 (1890).
[3]) Loc. cit. [4]) Loc. cit.

3. Zusammensetzung der Gemische.

Die zu untersuchenden Lösungen mussten immer sorgfältig im Vakuum ausgekocht werden, um möglichst entgast zu werden. Damit ist die Schwierigkeit verbunden, dass sie nicht synthetisch hergestellt werden können, auch lassen sich die von mir angewandten Lösungen nicht gut analysieren. Mit Lösungen fester oder schwerflüchtiger Substanzen in leichtflüchtigen Lösungsmitteln habe ich in folgender Weise verfahren. Zuerst wurde die feste Substanz im Kochgefäss gewogen, dann Lösungsmittel zugefügt, mit Rückflusskühler und elektrischem Siedeerleichterer[1]) ausgekocht und dann möglichst ohne Schütteln schnell wieder gewogen. Der Siedeerleichterer war unentbehrlich, weil ohne ihn die Lösungen ganz unregelmässig kochten. Manchmal wurde die Flüssigkeit in den Rückflusskühler hinauf geschleudert, so dass man nicht sicher sein konnte, ob Verluste an fester Substanz eingetreten waren. Bei Benutzung des Siedeerleichterers aber kochten die Lösungen ruhig, und das Stossen der Flüssigkeit wurde vollständig vermieden.

Bei einer Mischung von zwei Flüssigkeiten wurde der Brechungsexponent der Mischung gemessen und die Zusammensetzung aus empirischen Kurven interpoliert. Bei Essigsäuregemischen dagegen wurde die Zusammensetzung einfach durch Titration bestimmt.

4. Dampfdruck der Gemische.

Sämtliche Messungen sind bei 25° ausgeführt worden. In etlichen Fällen habe ich den Dampfdruck der Lösungen aus der Formel:

$$\frac{dp}{p} = \frac{n}{N+n}$$

berechnet, wo n die Zahl der Moleküle der gelösten Substanz,
N „ „ „ „ des Lösungsmittels ist.

In den meisten Fällen aber habe ich den Dampfdruck selbst messen müssen. Bei vielen Gemischen waren allerdings die Dampfdrucke bei anderen Temperaturen schon bestimmt worden, indessen erwies sich die Methode, den Dampfdruck bei 25° durch Extrapolieren zu berechnen, als ganz unzuverlässig. Es wurde demnach in der Weise verfahren, dass das Kochgefäss, in welchem sich ein Thermometer befand, mit einem Manometer verbunden wurde. Sobald die Lösungen bei 25° kräftig kochten, las man den entsprechenden Druck im Manometer ab.

In allen früheren Untersuchungen ist dampfhaltiges Gas in der Gasbürette angewandt worden. Dieses Verfahren hat zwei Nachteile,

---

[1]) Siehe Zawidzky, Diese Zeitschr. **35**, 136 (1900).

erstens ist es unbequem, weil für jede zu untersuchende Lösung eine neue Lösung in die Gaswaschflasche hineingebracht werden muss, und so bekommt man jedesmal wieder Luft in das Gaszuleitungsrohr und in die Bürette selbst. Ausserdem üben die organischen Dämpfe eine auflösende Wirkung auf den Kitt, mit welchen die Stahlkapillare an die Bürette angekittet ist, aus. Zweitens bleibt die Zimmertemperatur fast niemals ganz konstant, und kleine Temperaturänderungen bewirken bei manchen Flüssigkeiten ganz erhebliche Änderungen im Dampfdruck. Deshalb habe ich es für besser gehalten, das Gas in der Bürette stets dampffrei zu haben. Es wurde vom Vorratsgefäss durch eine Waltersche Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und dann gleich in die Bürette hineingelassen. Übrigens war das Verfahren dem von Just angewandten ganz ähnlich. Natürlich muss man dafür sorgen, dass das Gas bloss von der Bürette nach dem Schüttelgefäss und niemals in umgekehrter Richtung strömt, sonst bekommt man die Dämpfe der Flüssigkeit in die Bürette. Das Verbindungsrohr der Gasbürette und des Absorptionsgefässes war eine ungefähr $1^1/_2$—2 m lange Stahlkapillare von 1 mm Lichtweite, und so konnte kaum Dampf durch Diffundieren in die Bürette eindringen; ausserdem war der Hahn zwischen dem Absorptionsgefäss und der Kapillare gewöhnlich geschlossen und nur vorsichtig geöffnet, um den Ausgleich des Druckes in der Bürette und dem Schüttelgefäss zu ermöglichen.

5. Berechnungsweise.

In dieser Untersuchung wird die von Ostwald eingeführte „Löslichkeit" gegeben. Folgende Formel dafür bekommt man aus der von Just aufgestellten Berechnung, indem man die Glieder, welche sich auf den Dampfdruck in der Bürette beziehen, weglässt:

$$l = \frac{C_{\text{fl}}}{C_{\text{Gas}}} = \frac{V_{b_1} \cdot \frac{T_a}{T_{b_1}} \cdot \frac{b}{b - h_a} - V_{b_2} \cdot \frac{T_a}{T_{b_2}} \cdot \frac{b}{b - h_a} - V_a}{V_{\text{fl}}}.$$

V_{b_1} = Anfangsvolum in der Bürette bei der Temperatur T_{b_1},
V_{b_2} = Endvolum in der Bürette bei der Temperatur T_{b_2},
V_a = Volum des Dampfraums im Absorptionsgefäss bei d. Temp. T_a,
b = Barometerstand,
h_a = Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Temperatur T_a.

Alle Messungen sind bei 25° ausgeführt worden, somit setzen wir $T_a = 273 + 25 = 298$.

$V_{\text{fl}} + V_a$ ist gleich dem Volum des Absorptionsgefässes (ca. 100 ccm).
Den mittleren Fehler der Dampfdruckzahlen schätze ich auf ungefähr

$\pm$ 0·05 mm. Die untersuchten Flüssigkeiten hatten aber meistenteils einen sehr grossen Dampfdruck; demnach mussten kleine Temperaturschwankungen im Thermostaten bedeutende Dampfdruckänderungen hervorrufen, und diese darf als Hauptfehlerquelle der Messungen angesehen werden. Der mittlere Fehler in den Löslichkeitszahlen, glaube ich, liegt innerhalb der Grenzen $\pm$ 0·001. Der prozentische Fehler wird daher bei Substanzen mit kleiner Löslichkeit am grössten sein.

III. Löslichkeit von Kohlenoxyd in Lösungen von einer festen oder schwerflüchtigen Substanz in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel.

1. Benzollösungen.

Zunächst wurden Lösungen von Naphthalin, Phenanthren, α- und β-Naphthol, Nitrobenzol und Anilin in Benzol bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Im Anfang der Untersuchung ist eine etwas grosse Anzahl von Punkten der betreffenden Kurve bestimmt worden. Später, als die Sicherheit der Bestimmungen grösser geworden war, genügte es, bloss zwei oder drei Punkte in einer Kurve zu ermitteln. Die Daten für Benzollösungen sind in den Tabellen 1—6 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Benzol und Naphthalin. $t = 25·0°$

Gewicht % Naphthalin	Gewicht % Benzol	Mol % Naphthalin	Mol % Benzol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·174
11·52	88·48	7·35	92·65	0·164
11·65	88·35	7·44	92·56	0·163
23·98	76·02	16·14	83·86	0·149
23·60	76·40	15·83	84·17	0·148
32·35	67·65	22·56	77·44	0·142
32·74	67·26	22·87	77·13	0·143
33·79	66·21	23·72	76·28	0·141

Tabelle 2.

Benzol und Phenanthren. $t = 25·0°$

Gewicht % Phenanthren	Gewicht % Benzol	Mol % Phenanthren	Mol % Benzol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·174
10·48	89·52	4·88	95·12	0·144
10·48	89·52	4·88	95·12	0·144
19·22	80·78	9·43	90·57	0·132
18·99	81·01	9·31	90·69	0·133
27·04	72·96	13·96	86·04	0·128
27·39	72·61	14·19	85·81	0·127

Tabelle 3.

Benzol und α-Naphthol. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % α-Naphthol	Gewicht % Benzol	Mol % α-Naphthol	Mol % Benzol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·174
3·48	96·52	1·91	98·09	0·149
6·75	93·25	3·77	96·23	0·145
6·59	93·41	3·68	96·32	0·144
12·10	87·90	6·94	93·06	0·139
11·81	88·19	6·76	93·24	0·139

Tabelle 4.

Benzol und β-Naphthol $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % β-Naphthol	Gewicht % Benzol	Mol % β-Naphthol	Mol % Benzol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·174
2·06	97·94	1·13	98·87	0·158
4·14	95·86	2·29	97·71	0·151
4·36	95·64	2·41	97·59	0·149

Tabelle 5.

Benzol und Nitrobenzol. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % Nitrobenzol	Gewicht % Benzol	Mol % Nitrobenzol	Mol % Benzol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·174
14·5	85·5	9·71	90·29	0·162
14·12	85·88	9·44	90·56	0·162
28·18	71·82	19·92	80·08	0·152
28·14	71·86	19·89	80·11	0·152
40·58	59·42	30·23	69·78	0·140
40·63	59·37	30·26	69·74	0·140
54·9	45·1	43·56	56·44	0·126
54·9	45·1	43·6	56·4	0·127
83·33	16·67	76·0	24·0	0·101
83·2	16·8	75·9	24·1	0·102
100	0	100	0	0·093

Tabelle 6.

Benzol und Anilin. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % Anilin	Gewicht % Benzol	Mol % Anilin	Mol % Benzol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·174
12·69	87·31	10·86	89·14	0·156
12·03	87·97	10·29	89·71	0·158
19·57	80·43	16·95	83·05	0·145
19·43	80·57	16·83	83·17	0·144
28·43	71·57	24·99	75·0	0·131
28·26	71·74	24·84	75·16	0·131
57·68	42·32	53·35	46·65	0·0945
57·38	42·62	53·04	46·96	0·0953
78·90	21·10	75·90	24·10	0·0689
78·80	21·2	75·7	24·3	0·0684
100	0	100	0	0·053

Aus den Tabellen 1—6 geht hervor, dass schon ein kleiner Zusatz einer fremden Substanz die Löslichkeit stark herabdrückt. Am anschaulichsten lassen sich die Verhältnisse wohl graphisch darstellen. Zeichnen wir in Fig. 1 als Ordinaten die Ostwaldsche Gaslöslichkeit und als Abscissen die Zusammensetzung der Lösungen in Molarprozenten[1]), so sehen wir, dass die Kurven einen fast geradlinigen Verlauf haben, und zwar sind sie schwach nach unten hin durchgebogen.

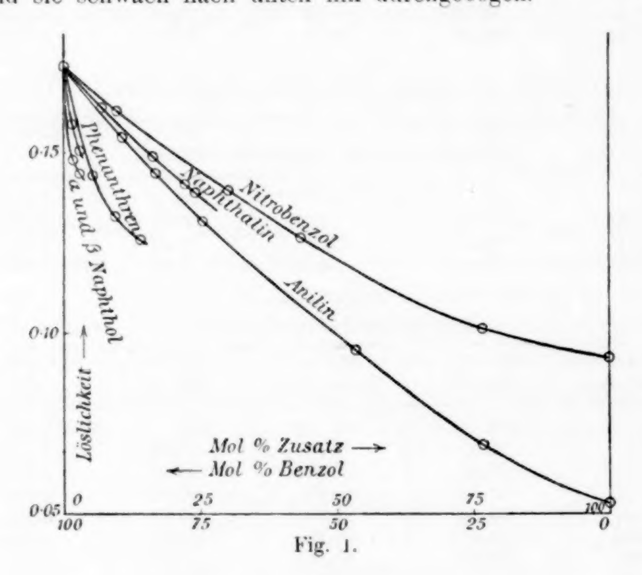


Fig. 1.

Toluollösungen.

Tabelle 7.

Toluol und Naphthalin. $t = 25·0°$

Gewicht % Naphthalin	Gewicht % Toluol	Mol % Naphthalin	Mol % Toluol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·182
7·13	92·87	5·23	94·77	0·169
7·10	92·9	5·20	94·80	0·171
15·10	84·9	11·34	88·66	0·161
15·13	84·87	11·36	88·64	0·161
22·75	77·25	17·48	82·52	0·153
22·58	77·42	17·33	82·67	0·154

[1]) Es sei hier bemerkt, dass die Kurven beinahe denselben Verlauf haben, wenn man statt der Molarprozente die Volumprozente einführt. Dies gilt auch, wenn man die molare Löslichkeit (Mol Gas in einem Mol Flüssigkeit) statt der oben benutzten Löslichkeit (Volum Gas in einem Volum Flüssigkeit) einführt.

Tabelle 8.

Toluol und Phenanthren. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % Phenanthren	Gewicht % Toluol	Mol % Phenanthren	Mol % Toluol	Löslichkeit von *CO*
0	100	0	100	0·182
5·59	94·41	2·97	97·03	0·170
5·58	94·42	2·96	97·04	0·171
11·16	88·84	6·10	93·9	0·161
11·20	88·8	6·12	93·88	0·161
21·62	78·38	12·49	87·51	0·147
21·93	78·07	12·68	87·32	0·147

Tabelle 9.

Toluol und Nitrobenzol. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % Nitrobenzol	Gewicht % Toluol	Mol % Nitrobenzol	Mol % Toluol	Löslichkeit von *CO*
0	100	0	100	0·182
8·86	91·14	6·77	93·23	0·168
8·87	91·13	6·78	93·22	0·168
18·27	81·73	14·33	85·67	0·160
18·19	81·81	14·27	85·73	0·161
26·82	73·18	21·52	78·48	0·151
26·76	73·24	21·46	78·54	0·151
49·14	50·86	41·95	58·05	0·131
49·02	50·98	41·83	58·17	0·131
76·31	23·69	70·67	29·33	0·108
76·31	23·69	70·67	29·33	0·108
100	0	100	0	0·093

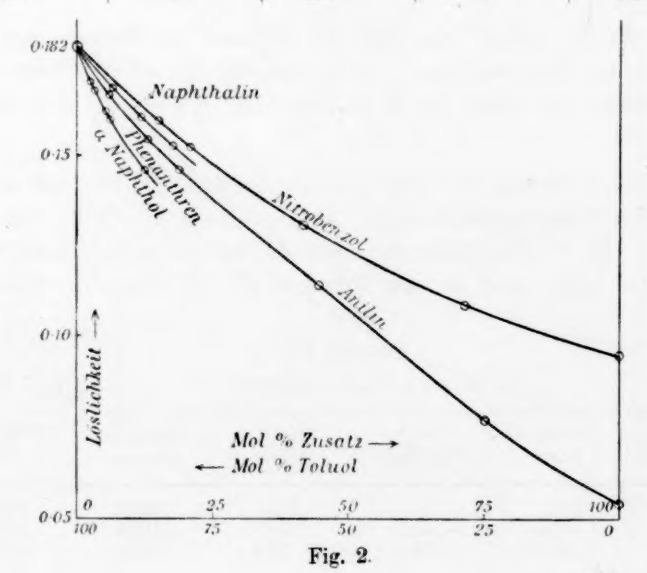


Fig. 2.

Tabelle 10.

Toluol und Anilin. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % Anilin	Gewicht % Toluol	Mol % Anilin	Mol % Toluol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·182
6·61	93·39	6·54	93·46	0·169
6·61	93·39	6·54	93·46	0·168
13·56	86·44	13·43	86·57	0·157
13·55	86·45	13·42	86·58	0·156
19·91	80·09	19·74	80·26	0·148
19·96	80·04	19·79	80·21	0·148
44·64	55·36	44·36	55·64	0·115
44·31	55·69	44·03	55·97	0·116
74·63	25·37	74·44	25·56	0·0768
75·03	24·97	74·85	25·15	0·0753
100	0	100	0	0·053

Tabelle 11.

Toluol und α-Naphthol. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % α-Naphthol	Gewicht % Toluol	Mol % α-Naphthol	Mol % Toluol	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·182
4·46	95·54	2·89	97·11	0·171
4·44	95·56	2·88	97·12	0·171
8·75	91·25	5·77	94·23	0·162
8·89	91·11	5·86	94·14	0·163

Aus Fig. 2 ersehen wir, dass der Verlauf der Kurven ganz ähnlich ist wie bei Benzollösungen. Wiederum sind sie schwach nach unten durchgebogen, und auch die Reihenfolge der Kurven ist dieselbe wie beim Benzol.

Toluol und Benzol sind aber ganz ähnliche Substanzen, und es fragt sich, ob bei mehr ungleichartigen Lösungsmitteln die Sache sich auch so verhält. Es wurden daher dieselben Zusätze in Acetonlösung untersucht. Die Daten sind in den Tabellen 12—16 (Fig. 3) zusammengestellt.

Tabelle 12.

Aceton und Naphthalin. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

Gewicht % Naphthalin	Gewicht % Aceton	Mol % Naphthalin	Mol % Aceton	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	229·6	0·238
13·31	86·69	6·5	93·5	212·4	0·199
27·40	72·60	14·6	85·4	196·6	0·187

Tabelle 13.

Aceton und Phenanthren. $t = 25 \cdot 0^\circ$

Gewicht % Phenanthren	Gewicht % Aceton	Mol % Phenanthren	Mol % Aceton	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	229·6	0·238
12·77	87·23	4·55	95·45	218	0·205
25·04	74·96	9·82	90·18	207·5	0·183

Tabelle 14.

Aceton und β-Naphthol. $t = 25 \cdot 0^\circ$

Gewicht % β-Naphthol	Gewicht % Aceton	Mol % β-Naphthol	Mol % Aceton	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	229·6	0·238
13·95	86·05	6·13	93·87	213	0·190
26·88	73·12	12·9	87·1	195	0·169

Tabelle 15.

Aceton und Nitrobenzol. $t = 25 \cdot 0^\circ$

Gewicht % Nitrobenzol	Gewicht % Aceton	Mol % Nitrobenzol	Mol % Aceton	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	229·6	0·238
21·59	78·4	11·49	88·5	201	0·207
53·20	46·8	30·49	69·5	152	0·157
100	0	100	0	—	0·093

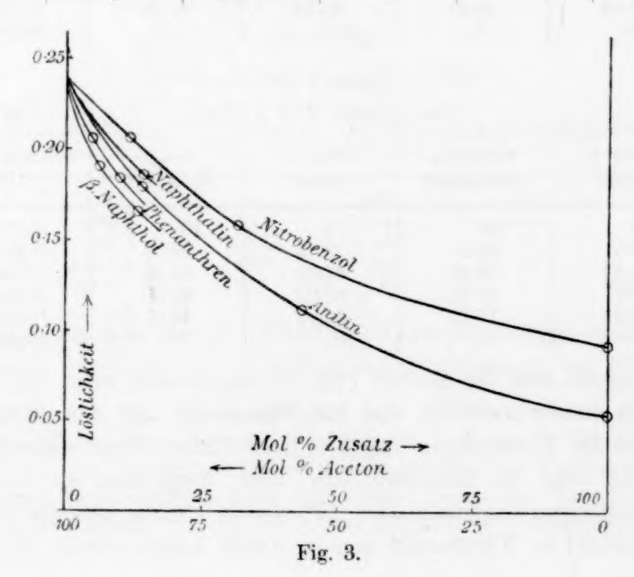


Fig. 3.

Tabelle 16.

Aceton und Anilin. $t = 25.0^{\circ}$

Gewicht % Anilin	Gewicht % Aceton	Mol % Anilin	Mol % Aceton	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	229·6	0·238
20·83	79·17	14·1	85·9	192	0·179
55·10	44·9	43·3	56·6	120	0·110
100	0	100	0	—	0·053

Wie man sieht, ist nicht nur die Reihenfolge der Kurven die gleiche, sondern auch deren allgemeiner Habitus überraschend ähnlich.

In den Tabellen 17 und 18 sind die Resultate für Lösungen von Nitrobenzol und Anilin in Essigsäure enthalten. Die Kurve für Nitrobenzol (Fig. 4) ist ganz ähnlich derjenigen in Benzol-, Toluol- und Acetonlösungen. Die Kurve für Anilin dagegen ist viel stärker nach unten durchgebogen. Aber hier handelt es sich ja auch nicht um eine einfache Mischung, sondern um ein unbekanntes Gemisch von Essigsäure, Anilin und Anilinacetat.

Tabelle 17.

Essigsäure und Nitrobenzol. $t = 25.0^{\circ}$

Gewicht % Nitrobenzol	Gewicht % Essigsäure	Mol % Nitrobenzol	Mol % Essigsäure	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·173
21·65	78·35	15·13	84·87	0·156
51·03	48·97	33·74	66·26	0·130
100	0	100	0	0·093

Tabelle 18.

Essigsäure und Anilin. $t = 25.0^{\circ}$

Gewicht % Anilin	Gewicht % Essigsäure	Mol % Anilin	Mol % Essigsäure	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	0·173
13·5	86·5	9·15	90·85	0·110
41·64	58·36	31·52	68·48	0·0699
60·77	39·23	50·00	50·00	0·0618
82·21	17·79	74·93	25·07	0·0580
100	0	100	0	0·053

Betrachtet man die Kurven (Fig. 1—3), so sieht man, dass die für Naphthalin immer zwischen der für Nitrobenzol und für Anilin liegt. Die Kurve für Phenanthren dagegen liegt immer unter derjenigen für Anilin. Es liegt die Annahme nahe, dass, wenn man die Löslichkeit in geschmolzenem Naphthalin bei 25° messen könnte, dieselbe zwischen der Löslichkeit in Nitrobenzol und in Anilin liegen würde. So ordnen

sich die Substanzen in Bezug auf die Stärke der Einwirkung in dieselbe Reihenfolge, wie die Löslichkeiten in den reinen Substanzen selbst[1]).

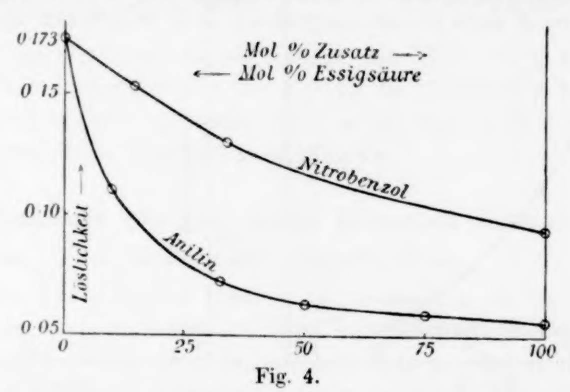


Fig. 4.

Die Löslichkeit von CO in Glycerin hat Just als „unmessbar klein" angegeben. Es fragt sich, ob die Löslichkeit wirklich so klein ist, oder ob nicht etwa das Gleichgewicht durch die Zähigkeit der Flüssigkeit nur sehr langsam sich einstellt. So schien es von Interesse, die Löslichkeit in einer Lösung von Glycerin zu messen. Die Resultate für eine Methylalkoholglycerinlösung sind in Tabelle 19 mitgeteilt.

Aus Fig. 5 geht hervor, dass die Löslichkeit in Glycerin wirklich sehr klein sein muss. Das Verhalten der Lösung ist übrigens ganz ähnlich dem der anderen Lösungen.

Tabelle 19.

Methylalkohol und Glycerin.

Gewicht % Glycerin	Gewicht % Alkohol	Volum % Glycerin	Volum % Alkohol	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	122	0·196
39·6	60·4	30·1	69·9	106	0·0964
60·5	39·5	50·1	49·9	91	0·0515
77·1	22·9	68·9	31·1	63	0·0246
100	0	100	0	—	Sehr klein

Im grossen und ganzen ist also das Lösungsvermögen eine additive Eigenschaft. Diese ist noch deutlicher ersichtlich, wenn man die Kurven

[1]) Rothmund (loc. cit.) hat gefunden, dass die Löslichkeit von Phenylthiokarbamid in Wasser durch Hinzugabe von Nitraten in einigen Fällen sich erhöhte. Hieraus liesse sich schliessen, dass das Lösungsvermögen von Nitraten bei 25° im geschmolzenen Zustande gleich, wenn nicht grösser als das des Wassers ist. Thatsächlich ist das Lösungsvermögen der Nitrate bei höheren Temperaturen sehr beträchtlich.

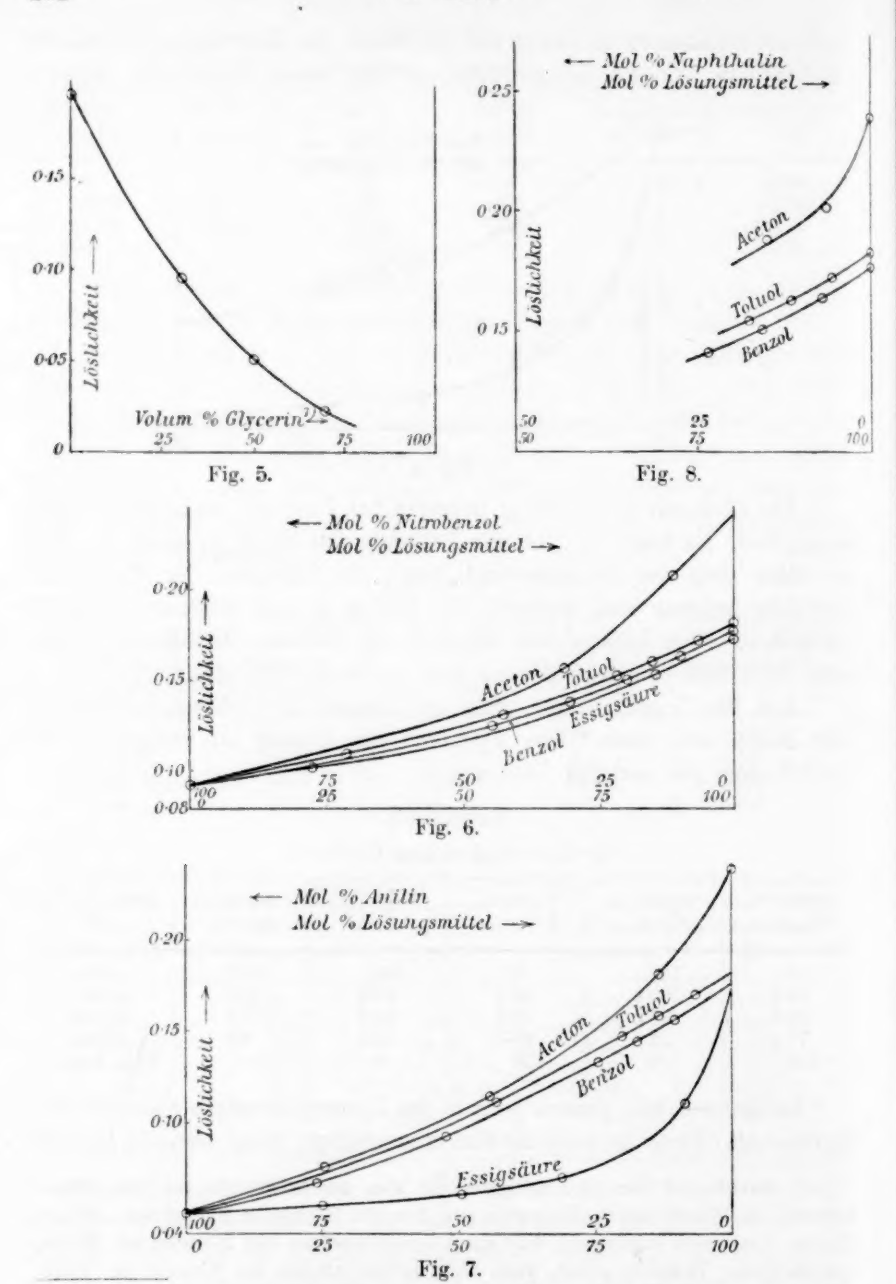


Fig. 5.

Fig. 8.

Fig. 6.

Fig. 7.

[1]) In Fig. 5 sind die Volumprozente als Abscissen eingeführt. Sie wurden aus den Gewichtsprozenten berechnet unter der Annahme, dass bei der Mischung keine

für eine Substanz in den verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet. Figg. 6—8 sind die Kurven für Nitrobenzol, Anilin und Naphthalin.

Man sieht aus Fig. 6, dass die Kurven eine gewisse Tendenz haben, parallel zu verlaufen, dass sie aber gegen den Wert der Löslichkeit in Nitrobenzol hin konvergieren. Die Kurven für Naphthalin können wir natürlich nicht so weit verfolgen, doch ist in dem Feld, das uns zur Verfügung steht, ihre Beschaffenheit dieselbe.

IV. Gemische von zwei leicht flüchtigen Substanzen.

1. Einfluss des Dampfdruckes.

Zunächst schien es von Interesse, zu versuchen, ob man Gemische erhalten kann, die von diesem additiven Verhalten erheblich abweichen; sodann ob es Gemische giebt, bei welchen Maxima oder Minima in der Gaslöslichkeit auftreten. Gleichzeitig konnte man erwarten, der Ursache der Krümmung in den Kurven etwas näher zu kommen.

Mehrere Gemische sind schon bekannt, bei welchen Maxima oder Minima in den Dampfdruckkurven vorkommen, und es lag der Gedanke nahe, dass vielleicht in diesen Fällen auch Maxima oder Minima in den Löslichkeitskurven vorhanden sein könnten.

Tabelle 20 enthält die Daten für ein Gemisch von Aceton und Chloroform.

Tabelle 20.

Aceton und Chloroform. $t = 25·0°$

n_D[1]	Gewicht % Chloroform	Gewicht % Aceton	Volum % Chloroform	Volum % Aceton	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
—	0	100	0	100	229·6	0·238
1·37427	33·38	66·62	21·10	78·90	202	0·226
1·38900	53·2	46·8	37·78	62·22	179	0·219
1·39977	65·03	34·97	49·80	50·20	167	0·220
1·40856	73·46	26·54	59·64	40·36	162	0·212
1·41587	79·83	20·17	67·89	32·11	163	0·204
1·42498	87·3	12·7	78·61	21·39	168	0·207
1·43598	94·4	5·6	91·68	8·32	178	0·205
—	100	0	100	0	188	0·207

Nach von Zawidzki[2]) hat der Dampfdruck dieses Gemisches bei 35° ein ziemlich starkes Minimum. Dies gilt auch bei 25°[3]), wie aus

Volumverminderung eintreten würde. In einigen Fällen sind auch die Volumprozente unmittelbar bestimmt worden, indessen stimmten die berechneten und gemessenen Volumprozente ganz gut überein. Bei Lösungen von festen Substanzen ist die Berechnung etwas unsicherer, und es wurden daher die Molarprozente eingeführt.

[1]) Für Tabellen der Brechungsexponent; vgl. Zawidzki, Diese Zeitschr. **35.** 146 (1900). [2]) Loc. cit. [3]) Die Dampfdruckkurve bei 25° ist flacher, und das Minimum weniger ausgesprochen als bei 35°.

Fig. 9 hervorgeht. Man sieht, dass obschon die Löslichkeiten in Aceton und Chloroform ganz nahe aneinander liegen, doch kein ausgesprochenes Minimum in der Löslichkeitskurve vorhanden ist.

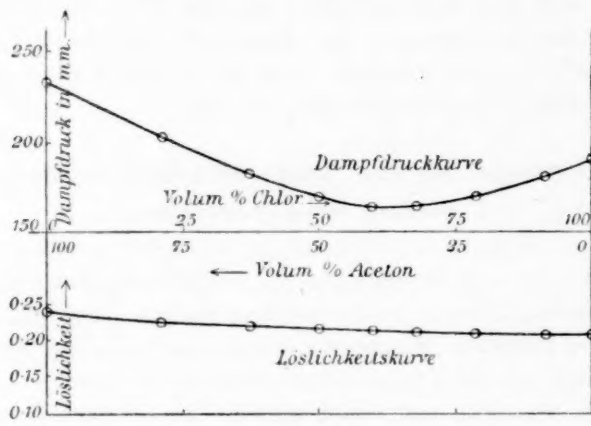


Fig. 9.

In den Tabellen 21—23 sind die Ergebnisse für Gemische mitgeteilt, bei welchen ein ausgesprochnes Maximum in den Dampfdruckkurven auftritt. Die Dampfdruckkurven bei 25° sind wieder flacher als bei höheren Temperaturen.

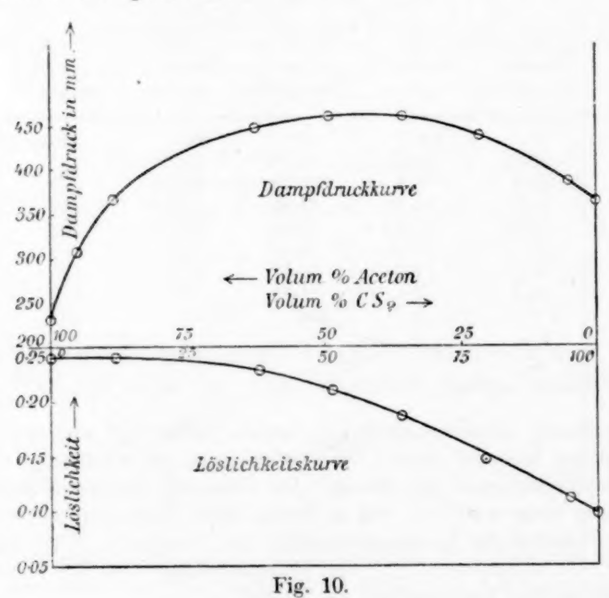


Fig. 10.

Tabelle 21.

Aceton und Schwefelkohlenstoff[1]. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

n_D[2]	Gewicht % CS_2	Gewicht % Aceton	Volum % CS_2	Volum % Aceton	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
—	0	100	0	100	229·6	0·238
1·36794	8·18	91·82	5·33	94·67	306	0·236
1·38342	18·02	81·98	12·2	87·8	367	0·236
1·44651	49·46	50·54	38·2	61·8	443	0·227
1·48131	62·6	37·4	51·39	48·61	457	0·210
1·51682	74·05	25·95	64·33	35·67	457	0·187
1·55906	85·51	14·49	78·83	21·17	433	0·144
1·60577	96·42	3·58	94·36	5·64	382	0·114
—	100	0	100	0	356	0·0959

Tabelle 22.

Benzol und Äthylalkohol[3]. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

n_D[4]	Gewicht % Alkohol	Gewicht % Benzol	Volum % Alkohol	Volum % Benzol	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
1·5024	0	100	0	100	95·9	0·174
1·4786	15·43	84·57	16·92	83·08	125	0·179
1·4251	52·34	47·66	55·08	44·92	119	0·181
1·3622	100	0	100	0	59	0·192

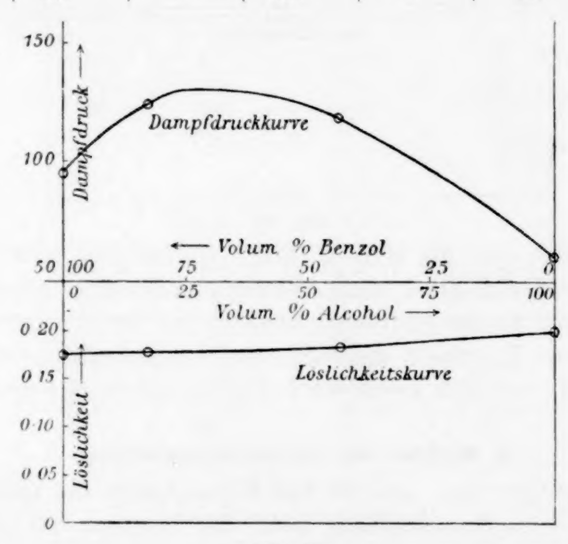


Fig. 11.

[1]) Dampfdruck: Ryland, Americ. Chem. Journ. **22**, 384 (1899). Zawidzki, loc. cit.

[2]) n_D Tabelle, Zawidzki, loc. cit.

[3]) Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **46**, 48 (1898).

[4]) Tabelle für n_D: Lehfeldt, loc. cit.

Tabelle 23.
Chloroform und Methylalkohol[1]).

Gewicht % Alkohol	Gewicht % Chloroform	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	188	0·207
13	87	233	0·202
100	0	122	0·196

Fig. 12.

Betrachtet man die Kurven (Figg. 10—12), so fällt sofort auf, dass in diesem Fall die Löslichkeitskurven meistenteils geradlinig sind. In dem Fall Aceton—Schwefelkohlenstoff ist die Kurve nach oben durchgebogen. Es scheint also kein enger Zusammenhang zwischen der Gaslöslichkeit und dem Dampfdruck des Gemisches zu bestehen.

2. Einfluss der Oberflächenspannung.

Es fragt sich nun, mit welchen Eigenschaften des Gemisches die Gaslöslichkeit im Zusammenhang steht. Ein Vergleich der Löslichkeitskurven mit den Kurven für das spezifische Gewicht, sowie für das Brechungsvermögen der Gemische hat gezeigt, dass zwischen ihnen keine nähere Beziehung besteht. Inzwischen ist die Arbeit von Whatmough[2])

[1]) Ryland, loc. cit.; Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **39**, 129 (1901).

über Oberflächenspannung erschienen, und durch eine Bemerkung des Herrn Cottrell bin ich auf die Beziehung aufmerksam gemacht worden, welche möglicherweise zwischen der Krümmung obiger Kurven und Unregelmässigkeiten in der Oberflächenspannung bestehen könnte.

Whatmough hat die Oberflächenspannung von einem Schwefelsäure-Wassergemisch bestimmt und gefunden, dass ein ziemlich starkes Maximum vorhanden ist. Wie früher erwähnt, weist dieses Gemisch ein Minimum in der Löslichkeitskurve für Kohlensäure und Stickstoffoxyd auf. Dies ist der einzige Fall, wo Whatmough ein Maximum in der Oberflächenspannung feststellte, dagegen fand er in vielen Fällen Minima, und deshalb schien es von Interesse, die Gaslöslichkeit in solchen Gemischen zu bestimmen.

Die Tabellen 24—26 enthalten die Resultate für Gemische von Essigsäure mit Benzol, Toluol und Chloroform.

Tabelle 24.

Essigsäure und Benzol. $t = 25.0^{\circ}$

Gewicht % Essigsäure	Gewicht % Benzol	Volum % Essigsäure	Volum % Benzol	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	95·9	0·174
19·17	80·83	16·51	83·49	87·5	0·190
33·54	66·46	29·6	70·4	82	0·198
67·51	32·49	63·4	36·6	64·5	0·199
100	0	100	0	14	0·172

Tabelle 25.

Essigsäure und Toluol. $t = 25.0^{\circ}$

Gewicht % Essigsäure	Gewicht % Toluol	Volum % Essigsäure	Volum % Toluol	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	9	0·182
20·48	79·52	17·77	82·23	31·6	0·190
56·89	43·11	52·56	47·44	28	0·195
74·71	25·29	71·05	28·95	25·6	0·191
100	0	100	0	14	0·172

Tabelle 26.

Essigsäure und Chloroform. $t = 25.0^{\circ}$

Gewicht % Essigsäure	Gewicht % Chloroform	Volum % Essigsäure	Volum % Chloroform	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
0	100	0	100	188	0·206
26·67	73·33	33·8	66·2	144·5	0·207
56·46	43·54	64·5	35·5	88·5	0·196
100	0	100	0	14	0·172

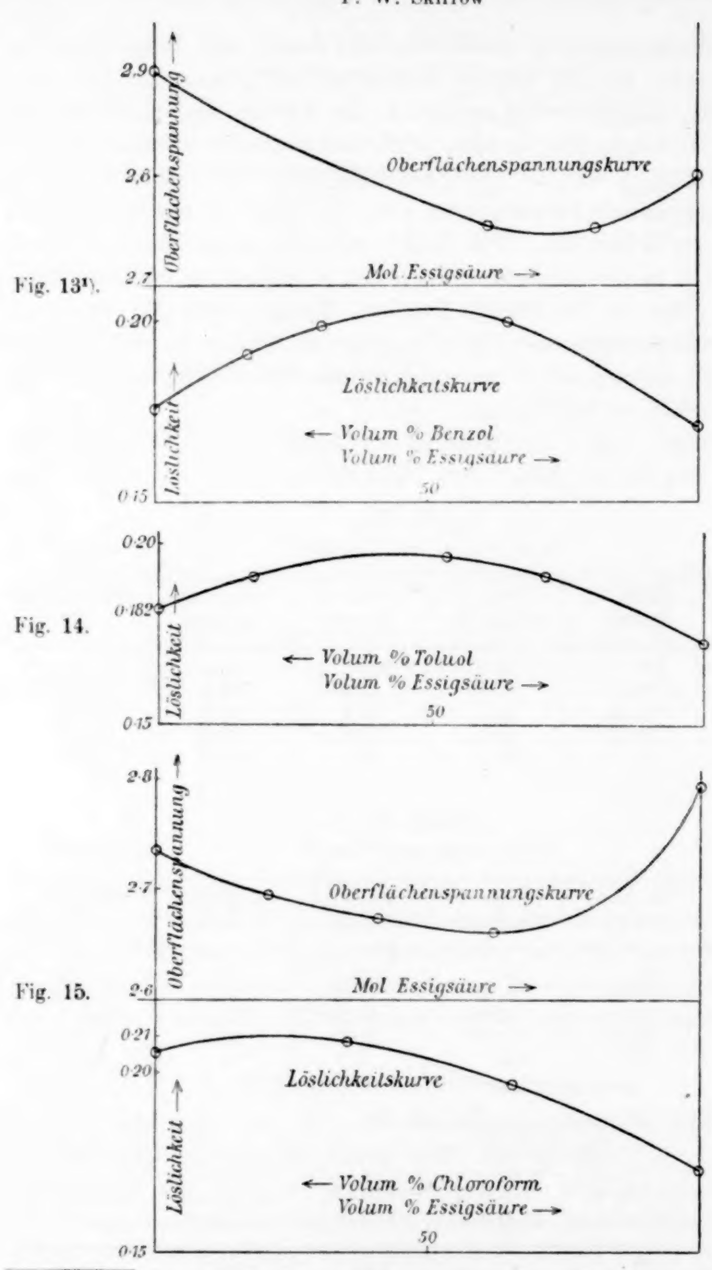


Fig. 13[1]).

Fig. 14.

Fig. 15.

[1]) Die Whatmoughsche Oberflächenspannungen sind für die Grenzfläche: Flüssigkeit—Luft bestimmt worden. Der Unterschied der Oberflächenspannung für andere Gase ist aber sehr klein.

Ein Blick auf Fig. 13 und 15 beweist, dass die Löslichkeitskurven ein Maximum besitzen, wenn die Oberflächenspannung ein Minimum zeigt. Ein sehr starkes Minimum in der Oberflächenspannung weist ein Schwefelkohlenstoff—Äthylendichloridgemisch auf. Die Zahlen für die Löslichkeit von Kohlenoxyd sind in Tabelle 27 angegeben.

Tabelle 27.

CS_2 und $C_2H_4Cl_2$. $t = 25{\cdot}0^{\circ}$

N_D	Volum % CS_2	Volum % $C_2H_4Cl_2$	Dampfdruck gemessen	Löslichkeit von CO
—	0	100	77	0·147
1·4839	25	75	231	0·159
1·5248	49	51	294	0·160
1·5913	81·6	18·4	338	0·140
—	100	0	356·5	0·083

Wie aus Fig. 16 zu ersehen ist, ist diese Mischung ein noch schlagenderes Beispiel für obigen Zusammenhang als die Essigsäuregemische.

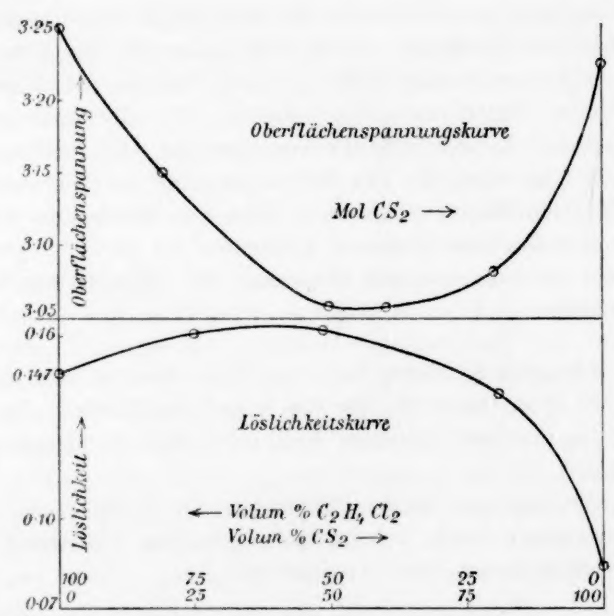


Fig. 16.

Bei Schwefelkohlenstoff—Acetongemischen (Fig. 10) ist die Kurve nach oben ziemlich stark durchgebogen. Leider ist hier die Oberflächenspannung nicht bestimmt worden, doch weisen sämtliche andere

Schwefelkohlenstoffgemische, die schon untersucht worden sind, eine starke Tendenz auf, Minima in der Oberflächenspannung zu bilden.

Die Gemische Fig. 1—8 dagegen zeigen alle eine Tendenz, sich nach unten hin durchzubiegen. Hier wäre also zu erwarten, dass sich eine Tendenz zeigte, Maxima in der Oberflächenspannung aufzuweisen. Den Parallelismus zwischen den Oberflächenspannungs- und den Gaslöslichkeitskurven kann man in verschiedener Weise plausibel machen, doch lohnt es sich kaum, näher darauf einzugehen, weil das Thatsachenmaterial noch viel zu klein ist, und die spezifischen Einflüsse der Bestandteile der Gemische eine allzu grosse Rolle spielen. Es sei nur darauf hingewiesen, dass die Abweichungen vom additiven Schema bei der Oberflächenspannung und der Kompressibilität scheinbar verknüpft sind[1]), und so wäre es nicht unmöglich, dass ein Zusammenhang zwischen dem Lösungsvermögen und der Kompressibilität, sowie auch zwischen diesen und dem Kovolum und Brechungsvermögen bestände.

V. Zusammenfassung.

Die Löslichkeit von *CO* wurde in einer Reihe von binären organischen Gemischen untersucht, wobei sich ergab, dass das Lösungsvermögen im allgemeinen eine additive Eigenschaft ist. Abweichungen waren in vielen Fällen vorhanden, die mit den Abweichungen vom additiven Schema in den Oberflächenspannungen in Zusammenhang stehen, derart, dass wenn die Oberflächenspannung ein Minimum zeigt, die Löslichkeit ein Maximum aufweist. Fälle von Maxima in den Gaslöslichkeiten wurden zum erstenmal konstatiert.

Nebenbei ist von mehreren Gemischen der Dampfdruck bei 25° gemessen worden.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für das freundliche Interesse an dieser Arbeit und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich dem Herrn Privatdozent Dr. Luther, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, zu grösstem Dank verpflichtet.

[1]) Whatmough, loc. cit.

Die Rotationsdispersion der spontan aktiven Körper.

Von

Chr. Winther.

(Mit 8 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Die zahlreichen Bemühungen, die auf die Aufklärung des Verhältnisses zwischen der chemischen Konstitution der optisch aktiven Körper und der Grösse der Aktivität gerichtet gewesen sind, können bekanntlich nur kleine Resultate aufzeigen. Es beruht dies wohl darauf, dass die experimentelle Arbeit in der Regel auf einer zu engen Basis angelegt wird. Der weit grösste Teil der vorliegenden Drehungsbestimmungen bezieht sich nämlich nur auf eine bestimmte Farbe, das gelbe Natriumlicht. Nun ist bekanntlich das sichtbare Spektrum nur ein zufällig begrenzter Teil des ganzen Spektrums, und die Natriumlinie ist wieder eine rein willkürlich gewählte Stelle innerhalb des sichtbaren Spektrums. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, dass die Werte, die man bei alleinigem Messen der Drehungen für Natriumlicht erhält, einander gar nicht entsprechen, und folglich nicht als Basis für Vergleichung gebraucht werden können. Dass dies wirklich so ist, sieht man schon daraus, dass keine der mit Rücksicht auf die Dispersion untersuchten Verbindungen denselben Dispersionkoëffizienten haben. Es wird noch deutlicher, wenn man sich erinnert, dass es überhaupt anormale Dispersion giebt. Jedenfalls ist es in diesem letzten Falle ganz unmöglich, die Drehungsweise für eine bestimmte Farbe herauszugreifen, um sie als Basis für Vergleichung zu benutzen.

Aber nicht einmal, wenn man die Drehungsgrössen für das ganze sichtbare Spektrum mit in Betracht zieht, ist es möglich, diese Werte direkt zu vergleichen. Es fehlt nämlich jede Vermutung darüber, welche

Stellen der einzelnen Dispersionskurven einander entsprechen. Es beruht dies wesentlich darauf, dass bei den bisher vorliegenden Dispersionsuntersuchungen die Temperatur so gut wie gar nicht in Betracht gezogen worden ist. Dass dieselbe einen grossen und gesetzmässigen Einfluss hat, ist ausser Zweifel, was denn auch zur Genüge aus den bisherigen Arbeiten hervorgeht, wenn auch das entsprechende Gesetz noch nicht gefunden ist. Bekanntlich hat man auf theoretischem Wege dargelegt, dass man zur exakten Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Körper korrespondierende Werte (Temperatur, Druck u. s. w.) heranziehen muss. Die Versuche, die man auf anderem Gebiete, wie hinsichtlich des Brechungsvermögens, des Siedepunktes, der Dichte u. s. w. gemacht hat, um den Zusammenhang zwischen der Konstitution und den physikalischen Grössen zu ergründen, zeigen denn auch zur Genüge, dass man zum Vergleiche eine bestimmte, gemeinsame Temperatur (Druck) exakt nicht benutzen kann.

Um eine brauchbare Basis für die Beurteilung der Abhängigkeit der Drehungsgrössen von der chemischen Konstitution zu gewinnen, wird es also notwendig sein, zuerst die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge und von der Temperatur festzustellen, womöglich in Form eines mathematisch formulierten Gesetzes. Von diesem ausgehend, wird man dann die exakt korrespondierenden Werte bestimmen und damit eine feste Vergleichungsbasis gewinnen können.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate, die eine Untersuchung dieser Verhältnisse gegeben haben.

Bei der Wahl der zu untersuchenden Verbindungen fiel mir auf, dass die mit anormaler Dispersion begabten Körper, den vorliegenden Untersuchungen zufolge, sich als von der Temperatur besonders beeinflusst erwiesen hatten. Da es aus praktischen Gründen wünschenswert erschien, mit so grossen Variationen als möglich zu arbeiten, und da die anormale Dispersion mir überdies besonderes Interesse zu haben scheint, so habe ich zur Untersuchung namentlich solche Körper gewählt, die die nämliche Eigenschaft besitzen. Ich hatte hier das Glück, sogleich die normalen weinsauren Ester zu finden, deren Dispersionsverhältnisse früher nicht untersucht worden sind. Sie zeigen die ersten bekannten Beispiele von Körpern, die in reinem Zustande anormale Dispersion haben, und beanspruchen deswegen ein besonderes Interesse. Darauf habe ich zwei Körper, Weinsäure und Äpfelsäure, untersucht, die nur in Lösung die anormale Dispersion zeigen. Um auch die be-

sondere Einwirkung des Lösungsmittels zu studieren, habe ich die Weinsäure auch in alkoholischer Lösung untersucht. Endlich habe ich auch einen Körper mit ganz normaler Dispersion, das weinsaure Kalinatron, zum Vergleich mit herangezogen.

Die Drehungen der untersuchten Körper sind alle für fünf verschiedene Farben und für drei bis sieben verschiedene Temperaturen bestimmt worden.

II. Instrument und Methode.

Die polarimetrischen Bestimmungen wurden mit einem mit Lippichschem Polarisator und dreiteiligem Gesichtsfeld versehenen Instrumente gemacht. Das Instrument, dessen Konstruktion von Landolt herrührt, ist abgebildet und beschrieben in seinem Buche: „Optisches Drehungsvermögen" 2. Aufl. S. 322.

Das Instrument hat eine Gradscheibe, in Viertelgrade geteilt, und dazu zwei Nonien, womit man 0·01° ablesen kann.

Die Erwärmung.

Zu den Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen habe ich einen Erwärmungskasten angewendet, welcher aussen mit Asbest bekleidet und von einem inwendig vergoldeten Messingrohre zur Aufnahme der Versuchsflüssigkeit durchsetzt ist[1]). Der Kasten wurde auf einem besonderen Stativ zwischen Polarisator und Analysator gesetzt und durch einen gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzt. Als Badflüssigkeit (im Kasten) wurde eine Mischung von Glycerin und Wasser (gleiche Volume) gebraucht.

Mit Hilfe eines Kathetometers wurde die Länge des Messingrohres bei 20° zu 100·05 mm gemessen. Daraus wurden die Längen für alle übrigen angewandten Temperaturen berechnet, und diese Werte überall zur Berechnung der spezifischen Drehungen benutzt.

In betreff der Methode, die ich bei den Erwärmungsversuchen gebraucht habe, möchte ich folgendes bemerken. Das zur Untersuchung gelangte Material besteht, wie erwähnt, zum Teil aus den drei niederen weinsauren Estern, zum Teil aus einigen wässerigen und einer alkoholischen Lösung. Die weinsauren Ester sind bekanntlich sehr unbeständige Körper, die ebensowenig wie die Lösungen eine längere Erwärmung vertragen können. Es hat sich weiter gezeigt, dass die weinsauren Ester von einem Tage zum anderen eine ganz kleine, nicht analytisch nach-

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen (2. Aufl.) 322, Fig. 46.

weisbare Änderung erleiden, so dass die Drehungswerte, die an verschiedenen Tagen erhalten worden sind, nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind. Es wird also notwendig, die Untersuchung der einzelnen Flüssigkeiten auf einmal durchzuführen.

Dieser Schwierigkeiten wegen war es nicht möglich, wie erst beabsichtigt, die Drehungen bei ganz konstanten Temperaturen zu messen, und dabei dieselbe Temperatur für alle Farben zu benutzen. Die hierzu notwendige Einstellung des Bunsenbrenners würde weit mehr Zeit beanspruchen, als verfügbar war, wenn die obigen Anforderungen befriedigt werden sollten. Ich wurde daher gezwungen, eine andere Methode zu benutzen.

Die in Betracht kommenden Temperaturen waren 20, 30, 40° u. s. w. Zu Beginn einer Beobachtungsreihe messe ich dann die Drehungen für alle fünf Farben bei der zufälligen Zimmertemperatur, die sich selten weit von 20° entfernte. Darauf erhöhe ich, mit Hilfe des Brenners, die Temperatur des Kastens auf ca. 30°. Nach Verlauf einiger Augenblicke wird die Flüssigkeit im Beobachtungsrohre dieselbe Temperatur wie die Badflüssigkeit erhalten haben, was sich dadurch zeigt, dass das Bild im Fernrohre nun scharfe Ränder hat. Durch eine kleine Flamme halte ich nun die Temperatur so weit als möglich konstant, während die Drehungsbestimmungen gemacht werden. Bei einiger Übung gelingt dies ohne Schwierigkeit. Das Thermometer wird vor und nach der Bestimmung für jede Farbe abgelesen. Die Temperaturvariation in dieser Zeit (sechs Ablesungen) ist meistens sehr klein, sie schwankt von Null bis zu einigen Zehntelgraden, ist aber in vereinzelten Fällen bis auf 1° gestiegen. In solchen Fällen habe ich immer dieselbe Variation in den polarimetrischen Ablesungen verfolgen können, woraus hervorgeht, dass die Beobachtungsflüssigkeit sehr schnell die Temperatur des Kastens annimmt. Wenn die Bestimmungen für alle fünf Farben so gemacht sind, erhöhe ich wieder die Temperatur auf ca. 40°, halte sie wieder so nahe als möglich konstant u. s. w.

Diese Methode hat den Vorteil, dass ihre Ausführung nur wenig Zeit beansprucht, wobei man die grösstmögliche Wahrscheinlichkeit dafür hat, dass die Beobachtungsflüssigkeit keinen wesentlichen Änderungen während der Untersuchung unterliegt. Um noch grössere Sicherheit in dieser Hinsicht zu gewinnen, habe ich immer die Bestimmungen zum Teil für aufsteigende, zum Teil für absteigende Temperaturen gemacht. Ich habe so mit ca. 20° begonnen, bin darauf bis ca. 40 und danach bis ca. 60° u. s. w. gestiegen. Darauf liess ich den Kasten abkühlen und habe dabei die Bestimmungen für ca. 50 und 30° erhalten. In

allen Fällen haben diese letzteren Bestimmungen sich den ersteren sehr gut angepasst, woraus hervorgeht, dass die Beobachtungsflüssigkeit sich während der Untersuchung nicht verändert hat.

Die Schnelligkeit in der Ausführung der Methode hat indessen auch eine gefährliche Seite, indem es a priori nicht sicher ist, dass die Beobachtungsflüssigkeit wirklich die vom Thermometer im äusseren Kasten angezeigte Temperatur hat. Immerhin deutet alles, was ich während den Beobachtungen wahrgenommen habe, darauf, dass dies wirklich so ist. Der grösseren Sicherheit wegen habe ich jedoch die Bestimmungen für die einzelnen Farben jedesmal in verschiedener Reihenfolge für jede neue Temperatur gemacht. Die Bestimmungen ordnen sich beispielsweise wie folgt:

20°: Rot, hellblau, dunkelblau, grün, gelb.
30°: Gelb, grün, hellblau, dunkelblau, rot.
40°: Rot, hellblau, dunkelblau, grün, gelb.
u. s. w.

Hierbei kommen die Farben rot und gelb abwechselnd im Beginn und Schluss jeder Beobachtungsreihe, während grün, hellblau und dunkelblau die sicheren Innenplätze behalten. Durch diese Ordnung hat man die Möglichkeit ausgeschlossen, dass eine mangelhafte Temperaturausgleichung alle Bestimmungen für eine einzelne Farbe mit einem konstanten Fehler behaften kann.

Dichtebestimmungen.

Die Dichten sind für die genauen Temperaturen 20, 30, 40°, . . . gegen Wasser bei 4° bestimmt. Hierbei habe ich ein kleines Pyknometer benutzt, welches eigentlich für Abwägungen bei kryoskopischen Messungen bestimmt ist[1]). Es bietet den Vorteil, dass der Raum vor der Einschnürung die Flüssigkeitsmenge, die bei der Erwärmung aus dem Pyknometerbehälter hinaus getrieben wird, aufnehmen kann. Diese Flüssigkeit wird zum Teil direkt, mit Hilfe kleiner Filtrierpapierröllchen, zum Teil durch Saugen mit Filtrierpapier an dem abgeschliffenen Ende des Kapillarrohres entfernt. Die Einstellungen für die verschiedenen Temperaturen können deshalb in ununterbrochener Reihenfolge vorgenommen werden, nur unterbrochen durch die für die Wägungen notwendigen Abkühlungen. Da der Pyknometerbehälter sehr dünnwandig ist, und wegen seiner Form ganz in der Thermostatflüssigkeit untergebracht werden kann, ist die Temperaturausgleichung sehr schnell, was man leicht durch den ruhigen Stand der Flüssigkeit in der Einschnü-

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch (1. Aufl.) 222, Fig. 134.

rung sehen kann. Die Temperatureinstellung ist daher sowohl leicht wie schnell.

Benutzt wurden zwei Pyknometer dieser Art, welche bei 20° die folgenden Wassermengen fassen:

Nr. I: 6·7986 g,
„ II: 6·9378 g.

Der durchschnittliche Fehler der Bestimmungen ist höchstens eine Einheit in der dritten Dezimale.

Alle Wägungen, sowohl die zu Dichtebestimmungen als die zur Herstellung der Lösungen ausgeführten, sind auf den luftleeren Raum reduziert.

Die Strahlenfilter.

Zur Untersuchung der Rotationsdispersion habe ich die Landoltsche Methode mit Strahlenfilter[1]) benutzt; doch habe ich bei mehreren der von Landolt angegebenen Filter etwas geändert. Zur Bestimmung und stetigen Kontrolle der optischen Schwerpunkte der Filter habe ich eine Quarzplatte angewandt, die für spektralgereinigtes Natriumlicht bei 20° eine Drehung von 21·73° zeigt, also genau 1 mm dick ist. Es hat sich dabei gezeigt, dass es unmöglich ist, die Strahlenfilter mehrere Male mit genau demselben optischen Schwerpunkte herzustellen; es gilt dies sowohl für die Landoltschen Vorschriften, wie für die meinigen. Selbst mit der grösstmöglichen Vorsicht hergestelle Strahlenfilter zeigen doch, wenn sie von verschiedenen Zeiten herrühren, kleine Unterschiede, welche nicht vernachlässigt werden konnten. Ich muss daher vor der unmittelbaren Anwendung der nach Landolt oder mir hergestellten Strahlenfilter ohne vorherige Kontrolle durch die Quarzplatte nachdrücklich warnen. Diese Kontrolle ist unbedingt notwendig, jedesmal wenn man ein neues Filter oder eine neue Portion Filterflüssigkeit herstellt; daneben habe ich es auch vorteilhaft gefunden, auch den in stetem Gebrauch befindlichen Filter dann und wann zu kontrollieren, da man sonst riskiert, dass sie allmählich nicht unbedeutenden Veränderungen unterliegen.

Bei den Versuchen zur Veränderung der Landoltschen Filter, habe ich in ausgedehntem Massstabe die Teerfarben benutzt. Es wurde dabei möglich, durch allmähliche Änderung der Konzentration, die Absorption über einen grossen oder kleinen Teil des Spektrums auszudehnen. Durch die Wahl passender Farbstoffe wird es dann in der Regel möglich sein, das absorbierte Licht nach Wunsch abzugrenzen,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2872 (1894).

wobei man doch auch, und darin liegt die Hauptschwierigkeit, nachsehen muss, dass die Absorption nicht zu stark wird.

Als Lichtquelle benutzte ich, mit Ausnahme des gelben Lichtes (siehe unten) einen gewöhnlichen Auerbrenner. Zur Darstellung der vier Filter: rot, grün, hellblau und dunkelblau, bin ich nach vielen Versuchen bei folgenden Flüssigkeiten stehen geblieben:

1. Viktoriagelb, 0·25 g in 100 ccm,
2. Krystallviolett 5 BO, 0·005 g in 100 ccm,
3. „ „ 0·0025 g „
4. Kupferchlorid, 60 g in 100 ccm Lösung,
5. „ 25 g „ „ „
6. Kupfersulfat, 15 g „ „ „ .

Die Flüssigkeiten werden in Cuvetten, aus zusammengebrannten Glasplatten bestehend, gefüllt. Die Dicke der durchstrahlten Schichten ist entweder 2 cm oder 1·5 cm.

Rot. Hierzu wird gebraucht:

Viktoriagelb, Lösung 1	2 cm Cuvette
Krystallviolett, Lösung 3	1·5 „ .

Diese zwei Flüssigkeiten geben zusammen ein sehr reines, rotes Band, das sich von 690—639 μ streckt. Die Lichtintensität ist sehr bedeutend.

Die Kontrollbestimmungen mit der Quarzplatte, die ich von Zeit zu Zeit ausgeführt habe, entnehme ich dem folgenden Beispiele:

17·34°	17·27°	17·24°
17·33	17·23	17·26
17·30	17·26	17·26
17·33	17·27	17·26
17·34	17·25	17·26
17·30	17·28	17·28
17·32	17·26	17·26

Der optische Schwerpunkt liegt somit bei 656—657 $\mu\mu$, also in der unmittelbaren Nähe der Spektrallinie *C*.

Gelb. Trotz vieler Arbeit vermochte ich kein brauchbares, gelbes Filter zu konstruieren. Das von Landolt angegebene ist durchaus nicht monochromatisch, und ausserdem allzu lichtschwach, und dieselben Fehler zeigten alle die von mir geprüften Kombinationen. Ich ging daher zum Gebrauch des Natriumlichtes über; es wird durch eine 1·5 cm dicke Schicht einer 6 %igen Kaliumbichromatlösung filtriert und ist dann sehr nahe monochromatisch.

Nach Landolt[1]) hat Natriumlicht, welches auf diesem Wege ge-

[1]) Optisches Drehungsvermögen (2. Aufl.) 364.

reinigt worden ist, einen optischen Schwerpunkt von 588·94 $\mu\mu$. Ich fand.

21·70°	21·71°
21·70	21·71
21·71	21·72
21·70	21·71
21·70	21·71
21·69	21·70
21·70	21·71

wonach der Schwerpunkt bei 589·0 $\mu\mu$ liegt.

Grün. Es zeigte sich bald, dass die von mir gebrauchten Cuvetten gar nicht die gesättigte Lösung von Kupferchlorid, die Landolt angiebt, ertragen konnten; ich versuchte deshalb, eine andere Kombination zu finden, wobei ich die Benutzung des gesättigten Kupferchlorids umgehen konnte. Nach vielen Versuchen blieb ich bei der folgenden Kombination stehen:

Viktoriagelb, Lösung 1	2 cm
Doppelgrün, SF 0·02 in 150 ccm	1·5
Kupferchlorid, 20 cm in 100 ccm Lösung	2

Diese Kombination giebt ein schönes, rein grünes Band, welches sehr nahe monochromatisch ist. Es umfasst die Wellenlängen von 535 bis 512 $\mu\mu$. Den Bestimmungen entnehme ich die folgenden:

27·20°	27·67°
27·25	27·65
27·20	27·67
27·18	27·63
27·25	27·69
27·22	27·66
27·24	
27·20	
27·21	
27·21	
27·24	
27·23	
27·22	27·66

Der Schwerpunkt liegt somit bei 530, resp. 525·5 $\mu\mu$.

Bei dem Gebrauche zeigte es sich jedoch, dass das Filter mit der Zeit sein Absorptionsvermögen stark ändert. Ich führe, um dies zu zeigen, zwei Bestimmungen an, die mit derselben Filtrierflüssigkeit, aber mit einer Zwischenzeit von einem Monat gemacht sind:

26·92°	26·65°
26·90	26·66
26·92	26·67
26·91	26·65

26·93°	26·66°
26·92	26·67
26·92	26·66

Diese zwei Werte weichen nicht unbedeutend voneinander ab; die Differenz der Schwerpunkte ist ca. 2 $\mu\mu$. Es liegt hierin eine Unsicherheit in der Arbeit, und dazu kommt der für die späteren Rechnungen sehr hinderliche Umstand, dass die Bestimmungen mit stets verschiedenen Wellenlängen gemacht sind. Ich habe daher mit dem Gebrauche dieses Filters aufgehört, und es ist bei keinen der in dieser Abhandlung benutzten Bestimmungen angewandt worden.

Es blieb nun, meinen früheren Erfahrungen nach, kein anderer Ausweg als der, die gesättigte Lösung von Kupferchlorid zu benutzen, welche Landolt angiebt. Ich habe mich dann damit beholfen, dass ich die Cuvetten gleich nach der Anwendung entleert und ausgespült habe, wobei sie gegen längere Einwirkung des Kupferchlorids geschützt wurden. Anstatt das von Landolt angegebene Kaliumchromat brauche ich Viktoriagelb, und das Filter wird also:

Viktoriagelb, Lösung 1	2 cm
Kupferchlorid, Lösung 4	2

Dieses Filter giebt ein schönes, grünes Band, welches sehr nahe monochromatisch ist. Es geht von 549—512 $\mu\mu$. Den Bestimmungen entnehme ich:

26·77°	26·82°	26·70°
26·78	26·81	26·74
26·77	26·81	26·75
26·80	26·80	26·72
26·74	26·81	26·75
26·75	26·80	26·70
26·77	26·81	26·73

Der optische Schwerpunkt liegt hiernach zwischen 533·2 und 533·8 $\mu\mu$.

Hellblau. Das von Landolt angegebene Filter schien mir nicht ganz befriedigend, weshalb ich mich bemüht habe, es zu verbessern. Zu Beginn brauchte ich hier, wie bei dem grünen Filter, eine Kombination, die u. a. auch das Doppelgrün *SF* enthielt. Es geschah dies aus praktischen Gründen, um dieselben Flüssigkeiten für beide Filter brauchen zu können. Die Kombination war:

Krystallviolett 5BO, Lösung 3	1·5 cm
Doppelgrün SF, 0·02 cm in 150 ccm	1·5
Kupferchlorid, 20 cm in 100 ccm Lösung	2

Dieses Filter war etwas lichtschwach, gab aber ein ziemlich reines Band, das sich von 494—458 $\mu\mu$ erstreckte. Den Bestimmungen entnehme ich:

35·16°	35·59°	35·59°
35·08	35·57	35·66
35·15	35·57	35·57
35·10	35·54	35·62
35·10	35·58	35·60
35·14	35·58	35·60
35·12	35·57	35·61

Die Änderung, die das Doppelgrün *SF* mit der Zeit bewirkt, fiel hier nicht so sehr ins Gewicht wie bei dem grünen Filter; der optische Schwerpunkt ändert sich doch stetig. Bei den oben angeführten Bestimmungen liegt es zwischen 468 und 471 $\mu\mu$.

Auch hier habe ich den Gebrauch des Doppelgrüns *SF* eingestellt, und keine der in dieser Abhandlung angeführten Bestimmungen ist mit dieser Kombination ausgeführt worden. Wenn ich jedoch an dieser Stelle einige meiner Erfahrungen in Betreff des Filters mitgeteilt habe, dann geschieht es in der Absicht, vor dem Gebrauche von Filtern, welche unbeständige Teerfarbstoffe (z. B. das Doppelgrün *SF*) enthalten, zu warnen. Man läuft bei dem Gebrauche solcher Filter immer Gefahr, dass eine ganze Untersuchungsreihe zerstört wird, weil man nicht weiss, wo der optische Schwerpunkt zu jeder Zeit gelegen hat. Wenn man auch durch häufige Kontrollbestimmungen die Lage des Schwerpunktes stets kennt, wird doch der Umstand, dass nicht alle Bestimmungen für dieselben Wellenlängen gelten, die späteren Rechnungen sehr erschweren, vielleicht auch unmöglich machen.

Nach vielen Versuchen bin ich bei der folgenden Kombination stehen geblieben:

Krystallviolett 5BO, Lösung 3	2 cm
Kupferchlorid, „ 2	

Dieses Filter ist kaum so monochromatisch, wie das oben angeführte. Das Band erstreckt sich von 490—446 $\mu\mu$. Den Bestimmungen entnehme ich:

36·02°	36·03°
36·06	36·02
36·05	36·01
36·06	36·06
36·04	36·00
36·06	36·07
36·05	36·03

Der optische Schwerpunkt liegt somit bei 465·5 $\mu\mu$.

Dunkelblau. Ich habe hier die Landoltsche Kombination:

Krystallviolett 5BO, Lösung 2	2 cm
Kupfersulfat, „ 6	2

angewandt. Das Band erstreckt sich nach Landolt von 478—410 $\mu\mu$; ich fand 474—421 $\mu\mu$. Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, ein Filter mit genau dem von Landolt angegebenen Schwerpunkt herzustellen. Nach Landolt soll die Drehung einer 1 mm Quarzplatte 39·05° betragen, wogegen ich zu verschiedenen Zeiten gefunden habe:

39·97°	40·11°	39·66°	39·64°
40·13	40·00	39·73	39·72
39·90	40·10	39·74	39·66
40·06	39·99	39·80	39·75
40·07	39·99	39·69	39·67
40·03	40·00	39·70	39·77
40·01		39·75	
40·01		39·77	
40·02		39·65	
40·07		39·71	
39·94			
39·98			
40·01	40·03	39·73	39·70

Der Schwerpunkt schwankt hiernach zwischen 443·5 und 444·5 $\mu\mu$, während Landolt 448·2 $\mu\mu$ fand.

Wie früher erwähnt, habe ich in passenden Zwischenräumen meine Strahlenfilter kontrolliert, so dass ich an jedem Punkte der Untersuchung die Lagen der Schwerpunkte genau gekannt habe. Diese Schwerpunkte sind bei den betreffenden Werten angeführt.

Verlauf der Untersuchungen.

Bei den Drehungsbestimmungen habe ich immer mit konstantem Halbschatten gearbeitet. Derselbe musste mit Rücksicht auf die relative Lichtschwäche der blauen Filter auf 8° gesetzt werden.

Zu Beginn jeder Versuchsreihe habe ich dann zuerst den festen Nullpunkt bestimmt, welcher bei der gebrauchten Methode seinen Wert während der Untersuchung ganz unverändert behält. Darauf habe ich in der früher erwähnten Weise die Drehungswinkel für die verschiedenen Farben und Temperaturen bestimmt. Jeder Drehungswinkel, der in dieser Abhandlung aufgeführt ist, ist das Mittel aus sechs Einzelablesungen. Diese werden immer alternierend von der einen und von der anderen Seite vorgenommen. Da die Einteilungsfehler auf der Kreisscheibe des Instrumentes sehr minimale sind, habe ich von der sehr zeitraubenden Ablesung der beiden Nonien abgesehen.

Nach Beendigung der Untersuchung ist der Nullpunkt immer wie-

der kontrolliert worden. Es ergab sich stets genau derselbe Wert wie bei der ersten Bestimmung.

Die Fehler.

Die einzelnen Ablesungen weichen meistens nur wenige Hundertstelgrade voneinander ab.

Aus den in dieser Abhandlung aufgeführten 500 Drehungswinkeln (Mitteln aus 3000 Ablesungen) berechnet, sind die durchschnittlichen mittleren Fehler eines Drehungswinkels (Mittel von sechs Ablesungen) für:

Rot	Gelb	Grün	Hellblau	Dunkelblau
0·0063°	0·0057°	0·0071°	0·0130°	0·0138°

Wie man auch unmittelbar, nach der spektroskopischen Untersuchung, erwarten konnte, zeigen diese Zahlen, dass das gelbe Licht das geeignetste ist, und dass die Güte der Filter darauf in folgender Reihe abnimmt: rot, grün, hellblau, dunkelblau.

Die Grösse dieser Fehler ist ja ganz zufriedenstellend; sie sind meistens verschwindend klein gegen die Grösse der Drehungswinkel. In den berechneten spezifischen Drehungen kommen aber andere Fehler hinein, die von weit grösserer Bedeutung sind. Die Fehler der Dichtebestimmungen habe ich nicht besonders ermittelt; sämtliche Berechnungen zeigen aber, dass sie ganz bedeutungslos sind. Wenn also die später aufgeführten Fehlertabellen, die die Differenzen der beobachteten und berechneten Werte enthalten, weit grössere Zahlen als die oben angeführten aufzeigen, dann beruht es wesentlich auf Temperaturfehlern, und zwar auf dem Umstand, dass die abgelesene Temperatur nicht genau der Temperatur der Beobachtungsflüssigkeit entspricht. Ich habe früher die Vorsichtsmassregeln ausführlich beschrieben, die ich angewandt habe, um diese Fehlerquelle so unschädlich als möglich zu machen.

Um die Genauigkeit der Ablesungen bei verschiedenen Temperaturen beurteilen zu können, welche Genauigkeit in hohem Masse davon abhängig ist, ob die Flüssigkeit wirklich in Ruhe gekommen ist, habe ich die mittleren Fehler der bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Drehungswinkel besonders berechnet. Die Mittel aus diesen mittleren Fehlern sind:

	Rot	Gelb	Grün	Hellblau	Dunkelblau
20	0·0050°	0·0049°	0·0065°	0·0106°	0·0127°
30	0·0059	0·0056	0·0060	0·0131	0·0151
40	0·0069	0·0052	0·0069	0·0110	0·0123
50	0·0065	0·0052	0·0060	0·0115	0·0128
60	0·0050	0·0055	0·0072	0·0115	0·0110

Die Genauigkeit der Ablesungen ist also von der Temperatur unabhängig.

Da die benutzten Strahlenfilter ja nicht ganz monochromatisch sind, und das Gesichtsfeld daher immer mehrfarbig sein wird, wenn eine aktive Substanz vorgelegt ist, und zwar in der Regel um so erheblicher mehrfarbig, je aktiver die Substanz ist, so wird es a priori wahrscheinlich, dass die absolute Genauigkeit der Ablesungen abnehmen wird, wenn der Drehungswinkel wächst. Um hierüber Auskunft zu erlangen, habe ich die beobachteten Drehungswinkel in Gruppen von 5° geteilt und die Mittel aus den mittleren Fehlern für jede Gruppe berechnet.

	Rot	Gelb	Grün	Hellblau	Dunkelblau
0— 5°	0·0057°	0·0051°	0·0065°	0·0126°	0·0135°
5—10	0·0062	0·0052	0·0065	0·0116	0·0123
10—15	0·0067	0·0063	0·0069	0·0109	0·0118
15—20		0·0060	0·0070	0·0102	0·0141
20—25				0·0131	0·0110

Die Zusammenstellung giebt das unerwartete Resultat, dass die absolute Genauigkeit der Ablesungen von der Grösse des Drehungswinkels unabhängig ist. Hieraus folgt ja wieder, dass die prozentische Genauigkeit steigt, wenn der Drehungswinkel wächst. Zur Erläuterung dieses Verhältnisses habe ich die Mittel der prozentischen Fehler des ganzen Beobachtungsmaterials berechnet, teils nach Gruppen:

Prozentischer	0—5°	5—10°	10—15°	15—20°	20—25°
Fehler	0·350	0·100	0·063	0·056	0·053

teils im Ganzen genommen. Der prozentische Fehler der ganzen Serie wird dann 0·228.

III. Resultate.

Im folgenden werden die Farben: rot, gelb, grün, hellblau und dunkelblau durch *r*, *g*, *gr*, *hb* und *db* bezeichnet.

α ist der beobachtete Drehungswinkel; jede Zahl ist das Mittel aus sechs Ablesungen.

$[\alpha]_r$, $[\alpha]_g$ u. s. w. sind die spezifischen Drehungen für die betreffenden Farben.

t ist die Beobachtungstemperatur; jede Zahl ist das Mittel aus zwei Ablesungen, die eine vor und die andere nach den Drehungsbestimmungen.

$d^t/_4$ ist die Dichte bei t^0, mit Wasser bei 4° als Einheit.

λ ist die Wellenlänge der optischen Schwerpunkte der Filter.

Die weinsauren Ester.

Die Präparate.

Dimethyltartrat. Das Präparat, das von Kahlbaum bezogen war, war ein farbloser, krystallinischer Körper. Der Schmelzpunkt wurde zu 45° bestimmt. Das Molekulargewicht wurde durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem abgemessenen Volum $^1/_{10}$-norm. Natronlauge und Zurücktitrieren mit Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. Gefunden wurde 178·0 und 178·9. Berechnet 178.

Weil das Präparat gleich nach dem Schmelzen von einer grossen Menge von Luftblasen durchsetzt war, die sich aus der sehr viskosen Flüssigkeit schwer entfernen liessen, sah ich mich dazu gezwungen, gleich auf die höchste der zu messenden Temperaturen zu erhitzen, und danach die Beobachtungen bei absteigenden Temperaturen zu bestimmen. Die Bestimmungen sind also in der Reihenfolge 90, 80, 70, 60 und 50° vorgenommen worden.

Diäthyltartrat. Das Präparat, in dem chemischen Laboratorium der hiesigen polytechnischen Lehranstalt dargestellt, war eine klare, farblose Flüssigkeit. Das Molekulargewicht wurde wie oben bestimmt und dabei 207·2 und 207·5 gefunden. Berechnet 206.

Dipropyltartrat. Das Präparat, von Kahlbaum bezogen, war eine klare, farblose Flüssigkeit. Das Molekulargewicht wurde zu 234·0 und 235·0 bestimmt. Berechnet 234.

Dichten $d^t/_4$.

Dimethyltartrat.

t	$d^t/_4$
50	1·3046
60	1·2945
70	1·2832
80	1·2725
90	1·2621

Diäthyltartrat.

t	$d^t/_4$
20	1·2036
30	1·1938
40	1·1840
50	1·1744
60	1·1642
70	1·1541
80	1·1445

Dipropyltartrat.

t	$d^t/_4$
20	1·1390
30	1·1295
40	1·1204
50	1·1109
60	1·1013
70	1·0916

Drehungswinkel.

Dimethyltartrat.

r		g		gr		hb		db	
t	a	t	a	t	a	t	a	t	a
50·0	+ 5·40	52·2	+ 5·50	52·3	+ 4·43	50·7	+ 0·03	51·8	— 3·41
62·0	5·97	61·1	6·05	61·7	5·27	62·0	1·44	62·0	— 1·83
70·8	6·29	71·8	6·62	72·0	5·97	71·2	2·23	71·8	— 0·66
83·0	6·72	81·7	7·07	82·1	6·65	82·5	3·46	82·9	+ 0·68
91·1	6·89	92·6	7·51	92·1	7·13	91·2	4·08	91·7	+ 1·65

r		*g*		*gr*		*hb*		*db*	
t	*a*	*t*	*a*	*t*	*a*	*t*	*a*	*t*	*a*
				Diäthyltartrat.					
19·3	+ 8·19	19·0	+ 8·80	19·0	+ 8·63	19·1	+ 5·51	19·2	+ 3·25
29·0	8·97	28·1	9·88	30·8	10·39	29·6	7·89	30·1	6·02
42·5	10·00	40·0	11·11	38·1	11·38	39·4	9·73	41·0	8·37
52·9	10·66	51·9	12·14	48·3	12·57	49·7	11·62	51·6	10·54
63·2	11·24	63·3	12·95	61·4	13·88	63·2	13·53	62·5	12·36
72·3	11·71	71·2	13·45	70·5	14·74	72·1	14·74	71·3	13·70
81·0	12·05	79·8	13·93	81·7	15·53	81·5	15·86	81·2	15·04
				Dipropyltartrat.					
16·0	+ 11·26	16·0	+ 13·02	16·0	+ 14·16	16·0	+ 13·86	16·0	+ 12·73
29·6	12·27	28·0	14·23	28·6	15·73	28·4	16·06	29·5	15·42
39·4	12·85	39·0	15·03	38·4	16·86	39·5	17·86	39·3	17·44
49·0	13·40	48·7	15·80	50·1	17·90	49·8	19·36	49·3	19·08
62·6	14·00	62·3	16·58	61·6	18·81	62·1	20·81	62·3	20·85
72·5	14·31	70·8	16·98	72·6	19·49	73·0	21·94	73·0	22·04

Mit Hilfe der gefundenen Dichten habe ich die Werte für die Temperaturen, bei welchen die Drehungen bestimmt sind, interpoliert. Aus diesen Daten berechnen sich dann die folgenden

spezifischen Drehungen.

r		*g*		*gr*		*hb*		*db*	
$[\alpha]$	Δ	$[\alpha]$	Δ	$[\alpha]$	Δ	$[\alpha]$	Δ	$[\alpha]$	Δ
				Dimethyltartrat.					
+ 4·14	— 0·013	+ 4·22	+ 0·005	+ 3·40	— 0·015	+ 0·02	+ 0·047	— 2·62	+ 0·026
4·62	+ 0·010	4·68	+ 0·005	4·075	+ 0·025	1·11	+ 0·065	— 1·14	+ 0·045
4·90	— 0·009	5·16	— 0·009	4·65	— 0·022	1·74	— 0·083	— 0·50	— 0·066
5·29	+ 0·020	5·56	— 0·010	5·23	+ 0·025	2·72	— 0·040	+ 0·53	— 0·045
5·46	— 0·015	5·96	+ 0·013	5·65	— 0·010	3·23	+ 0·018	+ 1·31	+ 0·047
				Diäthyltartrat.					
+ 6·80	+ 0·020	+ 7·31	— 0·051	+ 7·16	— 0·020	+ 4·57	— 0·048	+ 2·70	— 0·043
7·51	— 0·013	8·26	— 0·005	8·71	+ 0·013	6·61	+ 0·042	5·04	+ 0·007
8·46	— 0·002	9·38	+ 0·031	9·59	+ 0·027	8·21	— 0·030	7·07	— 0·048
9·10	— 0·009	10·35	+ 0·030	10·69	+ 0.009	9·89	+ 0·047	8·98	+ 0·027
9·67	— 0·014	11·15	+ 0·006	11·93	— 0·029	11·64	— 0·064	10·63	— 0·015
10·15	+ 0·012	11·65	— 0·005	12·76	+ 0·018	12·78	— 0·003	11·87	+ 0·007
10·53	+ 0·005	12·15	— 0·006	13·57	— 0·018	13·86	+ 0·058	13·14	+ 0·063
				Dipropyltartrat.					
+ 9·85	— 0·027	+ 11·39	— 0·036	+ 12·39	— 0·053	+ 12·125	+ 0·021	+ 11·14	+ 0·053
10·86	+ 0·021	12·58	+ 0·053	13·91	— 0·015	14·20	— 0·030	13·65	— 0·090
11·47	+ 0·003	13·41	— 0·034	15·04	+ 0·065	15·94	— 0·017	15·56	+ 0·073
12·06	+ 0·031	14·22	+ 0·041	16·13	+ 0·019	17·44	+ 0·027	17·18	+ 0·065
12·75	+ 0·011	15·10	+ 0·003	17·12	+ 0·015	18·95	— 0·010	18·99	– 0·010
13·14	— 0·046	15·57	— 0·033	17·91	— 0·031	20·17	+ 0·009	20·26	— 0·095

(Über die Bedeutung von Δ siehe Seite 179.)

Aus diesen spezifischen Drehungen berechnen sich die folgenden Gleichungen:

Dimethyltartrat.

			Max.
r	$\lambda = 657{\cdot}0$	$[\alpha] = + 1{\cdot}329 + 0{\cdot}0695\,t - 0{\cdot}000265\,t^2$	131
g	$= 589{\cdot}0$	$= + 0{\cdot}860 + 0{\cdot}0764\,t - 0{\cdot}00023\ t^2$	166
gr	$= 533{\cdot}0$	$= - 1{\cdot}581 + 0{\cdot}1172\,t - 0{\cdot}00042\ t^2$	140
hb	$= 470{\cdot}3$	$= - 6{\cdot}421 + 0{\cdot}1537\,t - 0{\cdot}000525\,t^2$	146
db	$= 444{\cdot}5$	$= - 9{\cdot}852 + 0{\cdot}1630\,t - 0{\cdot}00045\ t^2$	181
		Mittel	153

Diäthyltartrat.

r	$\lambda = 656{\cdot}1$	$[\alpha] = + 5{\cdot}131 + 0{\cdot}0904\,t - 0{\cdot}00029\,t^2$	156
g	$= 589{\cdot}0$	$= + 5{\cdot}114 + 0{\cdot}1253\,t - 0{\cdot}00047\,t^2$	133
gr	$= 533{\cdot}5$	$= + 4{\cdot}372 + 0{\cdot}1579\,t - 0{\cdot}00056\,t^2$	141
hb	$= 465{\cdot}5$	$= + 0{\cdot}655 + 0{\cdot}2195\,t - 0{\cdot}00071\,t^2$	155
db	$= 443{\cdot}5$	$= - 1{\cdot}769 + 0{\cdot}2486\,t - 0{\cdot}00080\,t^2$	155
		Mittel	148

Dipropyltartrat.

r	$\lambda = 657{\cdot}0$	$[\alpha] = + 8{\cdot}558 + 0{\cdot}0858\,t - 0{\cdot}00030\,t^2$	143
g	$= 589{\cdot}0$	$= + 9{\cdot}630 + 0{\cdot}1177\,t - 0{\cdot}00048\,t^2$	123
gr	$= 533{\cdot}0$	$= + 10{\cdot}236 + 0{\cdot}1444\,t - 0{\cdot}00053\,t^2$	136
hb	$= 470{\cdot}3$	$= + 9{\cdot}205 + 0{\cdot}1920\,t - 0{\cdot}00057\,t^2$	168
db	$= 444{\cdot}5$	$= + 7{\cdot}694 + 0{\cdot}2268\,t - 0{\cdot}00073\,t^2$	155
		Mittel	145

Aus diesen Gleichungen berechnen sich die folgenden spezifischen Drehungen für die genauen Temperaturen 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90°.

t	r	g	gr	hb	db
			Dimethyltartrat.		
50	+ 4·14	+ 4·11	+ 3·23	— 0·05	— 2·83
60	4·545	4·61	3·94	+ 0·91	— 1·69
70	4·895	5·08	4·565	+ 1·765	— 0·65
80	5·19	5·50	5·11	+ 2·51	+ 0·31
90	5·44	5·88	5·565	+ 3·16	+ 1·17
			Diäthyltartrat.		
20	+ 6·82	+ 7·43	+ 7·31	+ 4·76	+ 2·88
30	7·58	8·45	8·605	6·60	4·97
40	8·29	9·37	9·79	8·30	6·895
50	8·93	10·20	10·87	9·855	8·66
60	9·51	10·94	11·83	11·27	10·27
70	10·04	11·58	12·68	12·54	11·71
80	10·50	12·13	13·42	13·67	13·00
			Dipropyltartrat.		
20	+ 10·15	+ 11·79	+ 12·91	+ 12·82	+ 11·94
30	10·86	12·73	14·09	14·45	13·84
40	11·51	13·57	15·16	15·97	15·60
50	12·10	14·315	16·13	17·38	17·21
60	12·63	14·96	16·99	18·67	18·67
70	13·09	15·52	17·75	19·85	19·99

Die graphische Darstellung dieser Werte findet sich in Fig. 1.

Kurven Nr. 1— 5 entsprechen Dimethyltartrat.
„ „ 6—12 „ Diäthyltartrat.
„ „ 13—18 „ Dipropyltartrat.

Die Kurven zeigen auf den ersten Blick, dass die weinsauren Ester anormale Dispersion besitzen. Sie sind die ersten bekannten Beispiele von Körpern, die in reinem Zustande diese Eigenschaft haben.

Weiter geben die Kurven einen ausgezeichneten Beleg für die Behauptung (s. S. 161 bis 162), dass man zum Vergleich der Drehungen, z. B. in homologen Reihen, sich nicht mit den Drehungen für eine bestimmte, willkürliche Temperatur und Farbe begnügen kann. Betrachtet man beispielsweise die drei Punkte, die gelbem Licht und der Temperatur von 50° entsprechen, dann sieht man gleich, dass diese Punkte ganz verschiedene Stellen auf den Kurven einnehmen.

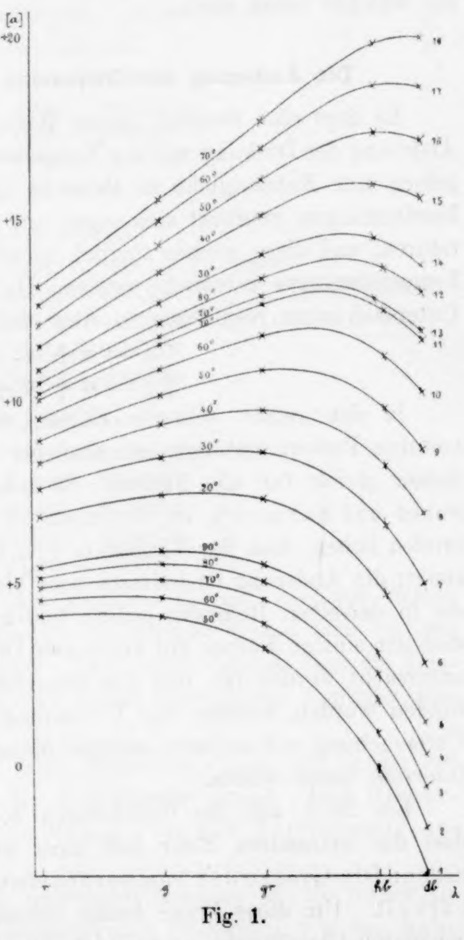


Fig. 1.

Betrachtet man dagegen die Figur als ein Ganzes, so zeigt sich, dass die spezifischen Drehungen (nicht die Molekulardrehungen) der drei Ester in einem genauen und einfachen Verhältnis zu einander stehen: Die Dispersionskurven bilden sowohl graphisch als numerisch eine vollständige und ununterbrochene Fortsetzung voneinander. Hieraus folgt erstens, dass die Änderung der Dispersion mit der Temperatur für die drei Ester ganz analog ist. Betrachtet man dann eine einzelne Farbe, z. B. gelb, so sieht man, dass eine bestimmte, willkürliche Drehungsgrösse für gelb immer einer ganz bestimmten Dispersionskurve entspricht, die sowohl graphisch als numerisch ganz gleich ist, unabhängig davon, ob es

der Methyl-, der Äthyl- oder der Propylester ist. Es kann dies dadurch ausgedrückt werden, dass die Dispersion für alle drei Ester durch einen einzigen Drehungswinkel eindeutig bestimmt ist.

Es muss jedoch gleich bemerkt werden, dass diese Regeln, nach dem bisher gewonnenen Material zu urteilen, jedenfalls nur als Annäherungen gelten. Genauere Untersuchungen werden vielleicht zeigen, dass sie wirklich exakt sind.

Die Änderung der Dispersion mit der Temperatur.

Es liegt eine ziemlich grosse Reihe von Untersuchungen über die Änderung der Drehung mit der Temperatur vor, von welchen die meisten jedoch nur Natriumlicht in Betracht ziehen. Ein grosser Teil dieser Bestimmungen erstreckt sich sogar nur über zwei verschiedene Temperaturen, und diese können folglich nicht zur Bestimmung der Form der Temperaturkurve gebraucht werden. Die übrigen besser durchgeführten Untersuchungen resultieren in einer der zwei Gleichungen:

$$[\alpha] = a + bt,$$
$$[\alpha] = a + bt + ct^2.$$

In den relativ seltenen Fällen, wo die Temperaturfunktion für mehrere Farben bestimmt ist, sind die Verhältnisse $b:a$ und $c:a$ fast immer gleich für alle Farben. Es muss jedoch betont werden, dass Soret und Sarasin[1], im Gegensatz zu allen anderen Beobachtern, gefunden haben, dass das Verhältnis $b:a$ für Quarz mit der Brechbarkeit steigt; die Änderung ist indessen sehr klein. Weit grössere Änderungen, die in derselben Richtung gehen, finden sich bei Weinsäure[2]. Es ist dies der einzige Körper mit anormaler Dispersion, der in dieser Hinsicht untersucht worden ist, und die besonderen Verhältnisse, die dabei gefunden wurden, mussten die Vermutung erwecken, dass eine genauere Untersuchung von anderen anormal dispergierenden Körpern besonderes Interesse haben würde.

Ein Blick auf die Gleichungen S. 176 (oder auf Fig. 1) zeigt, dass die weinsauren Ester sich ganz wie Quarz und Weinsäure verhalten: Die Grösse der Temperaturfunktion steigt mit der Brechbarkeit. Um diese Frage besser behandeln zu können, habe ich die genannten Gleichungen umgebildet. Die Form der Temperaturgleichung ist ja:

$$[\alpha] = a + bt - ct^2.$$

Rechts von den Gleichungen sind die Maxima der zugehörigen

---

[1]) Compt. rend. **95**, 638.

[2]) Krecke, Jahresberichte 1872 154.

Kurven aufgeführt. Man sieht, dass das Mittel dieser Maxima für die drei Ester nahe gleich ist, dass sie also alle die höchsten Drehungswerte für alle Farben bei ein und derselben Temperatur erlangen. In erster Annäherung habe ich diese Maximumtemperatur gleich $(153 + 148 + 145) : 3 = 149$ gesetzt und darauf die Temperaturgleichungen auf die Form: $[\alpha] = a - b(t - 149)^2$ umgerechnet. Die neuen Temperaturgleichungen sind:

Dimethyltartrat.

r	$[\alpha] = + 6{\cdot}162 - 0{\cdot}000205\,(t - 149)^2$
g	$= + 6{\cdot}838 - 0{\cdot}000280$ „
gr	$= + 6{\cdot}848 - 0{\cdot}000367$ „
hb	$= + 4{\cdot}923 - 0{\cdot}000512$ „
db	$= + 3{\cdot}344 - 0{\cdot}000634$ „

Diäthyltartrat.

r	$[\alpha] = + 11{\cdot}945 - 0{\cdot}000307\,(t - 149)^2$
g	$= + 14{\cdot}052 - 0{\cdot}000396$ „
gr	$= + 15{\cdot}934 - 0{\cdot}000518$ „
hb	$= + 17{\cdot}196 - 0{\cdot}000745$ „
db	$= + 16{\cdot}952 - 0{\cdot}000843$ „

Dipropyltartrat.

r	$[\alpha] = + 14{\cdot}829 - 0{\cdot}000280\,(t - 149)^2$
g	$= + 17{\cdot}811 - 0{\cdot}000361$ „
gr	$= + 20{\cdot}649 - 0{\cdot}000464$ „
hb	$= + 24{\cdot}066 - 0{\cdot}000676$ „
db	$= + 24{\cdot}849 - 0{\cdot}000778$ „

Die Differenzen zwischen den gefundenen und den aus diesen Gleichungen berechneten spezifischen Drehungen finden sich in den Tabellen S. 175 unter Δ aufgeführt. Man ersieht daraus, dass die Temperaturänderung wirklich durch eine solche parabolische Funktion ausgedrückt werden kann.

Diese Gleichungen zeigen noch deutlicher, dass die Grösse der Temperaturänderung stark mit der Brechbarkeit steigt. Die Dispersion ist also hier in hohem Masse von der Temperatur abhängig.

Es kann nun zahlenmässig untersucht werden, ob die früher angeführte Regel von der Unabhängigkeit der Dispersion von der Natur der Stoffe gültig ist.

Aus den Gleichungen für Diäthyl- und Dipropyltartrat habe ich für Gelb, als die genaueste Farbe, die Temperaturen berechnet, bezw. $+ 14$ und $- 25^0$, für welche die Drehungen dieser Körper der Maximumsdrehung des Dimethyltartrats $(6{\cdot}838^0)$ gleich sind. Durch Einsetzen

dieser Temperaturen in die betreffenden Gleichungen der zwei genannten Körper wurden folgende Zahlen erhalten:

	r	g	gr	hb	db
Dimethyltartrat	6·162	6·838	6·848	4·923	3·344
Diäthyltartrat	6·352	„	6·498	3·624	1·595
Dipropyltartrat	6·318	„	6·545	3·518	1·200

Wäre die genannte Regel ganz richtig, dann müsste die Drehungsgrösse für jede Farbe in den drei Fällen konstant bleiben. Die Zusammenstellung zeigt, dass dies nur annäherungsweise Geltung hat.

Die Dispersionsformel.

Betrachtet man die parabolischen Gleichungen der Form:

$$[\alpha] = a - b(t - 149)^2,$$

näher, so zeigt sich, dass zwischen den Konstanten a und b einerseits, und der Wellenlänge λ andererseits die folgenden Relationen gelten:

$$b = \frac{c - d\lambda}{\lambda - e},$$

$$\frac{a}{b} = \frac{f\lambda - g}{\lambda - h},$$

wo c, d, e, f, g und h Konstanten sind. Die Dispersionsformel wird folglich:

$$[\alpha] = \frac{c - d\lambda}{\lambda - e}\left[\frac{f\lambda - g}{\lambda - h} - (t - 149)^2\right].$$

Die Zahlenwerte der Relationen zwischen a, b und λ sind die folgenden:

$b : \lambda$

Dimethyltartrat: $b = \dfrac{0{\cdot}1458 - 0{\cdot}0001050\,\lambda}{\lambda - 286{\cdot}2}$,

Diäthyltartrat: $b = \dfrac{0{\cdot}2592 - 0{\cdot}0002060\,\lambda}{\lambda - 245{\cdot}3}$,

Dipropyltartrat: $b = \dfrac{0{\cdot}1419 - 0{\cdot}0000639\,\lambda}{\lambda - 300{\cdot}7}$.

$\frac{a}{b} : \lambda$

Dimethyltartrat: $\dfrac{a}{b} = \dfrac{64985\,\lambda - 27375500}{\lambda - 145{\cdot}0}$,

Diäthyltartrat: $\dfrac{a}{b} = \dfrac{68328\,\lambda - 23959700}{\lambda - 126{\cdot}7}$,

Dipropyltartrat: $\dfrac{a}{b} = \dfrac{71562\,\lambda - 26054100}{\lambda - 262{\cdot}0}$.

Aus diesen Zahlen werden die Dispersionsformeln leicht zusammengestellt. Unmittelbar zeigen sich keine besonderen Relationen zwischen

den drei Estern. Später werde ich jedoch eine solche hervorheben, die sich erst durch genauere Untersuchung ergiebt.

Die Ausgleichsrechnung giebt die folgenden Temperaturgleichungen:

Dimethyltartrat.

r	$[\alpha]$ = 6.193 — 0.000207 $(t - 149)^2$	
g	= 6.801 — 0.000277	„
gr	= 6.812 — 0.000364	„
hb	= 5.134 — 0.000524	„
db	= 3.156 — 0.000626	„

Diäthyltartrat.

r	$[\alpha]$ = 11.906 — 0.000302 $(t - 149)^2$	
g	= 14.126 — 0.000401	„
gr	= 15.908 — 0.000518	„
hb	= 17.185 — 0.000742	„
db	= 16.960 — 0.000847	„

Dipropyltartrat.

r	$[\alpha]$ = 14.860 — 0.000280 $(t - 149)^2$	
g	= 17.770 — 0.000361	„
gr	= 20.699 — 0.000464	„
hb	= 24.050 — 0.000659	„
db	= 24.885 — 0.000789	„

Die folgenden Tabellen zeigen die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten spezifischen Drehungen.

Dimethyltartrat.

r	g	gr	hb	db
— 0.024	+ 0.014	— 0.008	— 0.051	+ 0.138
— 0.006	+ 0.019	+ 0.037	— 0.058	+ 0.172
— 0.027	+ 0.010	— 0.004	— 0.222	+ 0.075
— 0.001	+ 0.014	+ 0.047	— 0.202	+ 0.109
— 0.039	+ 0.040	+ 0.017	— 0.153	+ 0.209

Diäthyltartrat.

r	g	gr	hb	db
— 0.026	— 0.039	+ 0.006	— 0.094	+ 0.010
— 0.047	— 0.005	+ 0.039	+ 0.003	+ 0.054
— 0.021	+ 0.018	+ 0.053	— 0.062	— 0.011
— 0.017	+ 0.005	+ 0.035	+ 0.021	+ 0.055
— 0.013	— 0.031	— 0.003	— 0.082	+ 0.007
+ 0.021	— 0.049	+ 0.044	— 0.017	+ 0.023
+ 0.020	— 0.056	+ 0.008	+ 0.055	+ 0.074

Dipropyltartrat.

r	g	gr	hb	db
— 0.057	+ 0.006	— 0.101	— 0.268	+ 0.212
— 0.008	+ 0.095	— 0.063	— 0.266	+ 0.032

r	*g*	*gr*	*hb*	*db*
— 0·027	+ 0·008	+ 0·017	— 0·209	+ 0·170
± 0·000	+ 0·071	— 0·031	— 0·125	+ 0·138
— 0·020	+ 0·044	— 0·034	— 0·123	+ 0·036
— 0·071	+ 0·008	— 0·081	— 0·074	— 0·068

Ältere Dispersionsformeln.

Im Laufe der Zeit sind sehr viele Dispersionsformeln aufgestellt worden, alle mit einer umfassenden mathematischen Begründung. Die zwei von ihnen, die ohne Zweifel die am meisten gebrauchten sind, und welche sich auch am besten den Beobachtungen anpassen, sind diejenigen von Lommel und von Cauchy-Boltzmann. Die Formel von Lommel ist:

$$[\alpha] = A \cdot \frac{1}{\lambda^2\left(1 - \frac{\lambda_0{}^2}{\lambda^2}\right)^2},$$

wo die Konstanten A und λ_0 sind. Die Grösse $1 : \lambda^2\left(1 - \frac{\lambda_0{}^2}{\lambda^2}\right)^2$ muss ja immer positiv sein; da es nun nicht selten geschieht, dass eine einzige Dispersionskurve sowohl positive wie negative Werte aufzeigt, so würde also A gleichzeitig positiv und negativ sein müssen, was ja unmöglich ist. Die Formel von Lommel ist somit gar nicht gemeingültig.

Um die Cauchy-Boltzmannsche Formel an meinen Beobachtungen zu prüfen, habe ich die Konstanten dieser Formel für die folgenden drei Fälle berechnet:

I. Dimethyltartrat bei 50° (Fig. 1, Kurve 1).
II. Dipropyltartrat „ 20° (Fig. 1, „ 13).
III. „ „ 70° (Fig. 1, „ 18).

Die folgende Tabelle zeigt die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten spezifischen Drehungen.

Cauchy-Boltzmann: $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$.

	r	*g*	*gr*	*hb*	*db*
	+ 0·29	— 0·03	— 0·25	— 0·16	+ 0·19
II.	+ 0·32	— 0·15	— 0·30	— 0·16	+ 0·25
III.	+ 0·32	+ 0·01	— 0·17	— 0·24	+ 0·36

Winther: $[\alpha] = \frac{c - d\lambda}{\lambda - e}\left[\frac{\lambda f - g}{\lambda - h} - (t - 149)^2\right]$.

I.	— 0·02	+ 0·01	— 0·01	— 0·05	+ 0·14
II.	— 0·06	+ 0·01	— 0·10	— 0·27	+ 0·21
III.	— 0·07	+ 0·01	— 0·08	— 0·07	— 0·07

Die Zahlen zeigen deutlich, dass meine Formel sich den Beobachtungen weit besser anpasst, als diejenige von Boltzmann.

Weinsäure in wässeriger Lösung.

Käufliche Rechtsweinsäure wurde mehrere Male aus Wasser umkrystallisiert. Beim Veraschen von 10 g blieb nur eine äusserst geringe Spur von Asche zurück. Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung gelangten fünf verschiedene Lösungen.

Lösung			
I.	enthielt	48·39	Gewichtsprozente
II.	„	41·30	„
III.	„	37·37	„
IV.	„	24·13	„
V.	„	9·68	„

Dichten $d^t/_4$.

t	I.	II.	III.	IV.	V.
20	1·2560	1·2127	1·1895	1·1156	1·0430
30	1·2493	1·2064	1·1833	1·1107	1·0395
40	1·2425	1·2001	1·1773	1·1056	1·0355
50	1·2356	1·1933	1·1707	1·1002	1·0307
60	1·2282	1·1865	1·1638	1·0937	1·0256

Aus diesen Werten habe ich durch die Methode der kleinsten Quadrate die folgenden Gleichungen berechnet. p ist Gewichtsprozente Weinsäure. Die in erster Reihe nach dem Gleichheitszeichen stehenden Zahlen sind die Dichten des Wassers für die betreffenden Temperaturen.

$$d^{20}/_4 = 0·9983 + 0·004425\,p + 0·00001856\,p^2$$
$$d^{30}/_4 = 0·9957 + 0·004328\,p + 0·00001868\,p^2$$
$$d^{40}/_4 = 0·9923 + 0·004264\,p + 0·00001858\,p^2$$
$$d^{50}/_4 = 0·9881 + 0·004207\,p + 0·00001849\,p^2$$
$$d^{60}/_4 = 0·9833 + 0·004168\,p + 0·00001814\,p^2.$$

Der Koëffizient zu p^2 scheint konstant zu sein. Das Mittel ist 0·00001850. Die Ausgleichsrechnung ergiebt die folgenden Gleichungen:

$$d^{20}/_4 = 0·9983 + 0·004426\,p + 0·00001850\,p^2$$
$$d^{30}/_4 = 0·9957 + 0·004335\,p + \quad „$$
$$d^{40}/_4 = 0·9923 + 0·004265\,p + \quad „$$
$$d^{50}/_4 = 0·9881 + 0·004205\,p + \quad „$$
$$d^{60}/_4 = 0·9833 + 0·004155\,p + \quad „$$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten Werten sind:

t	I.	II.	III.	IV.	V.
20	+ 0·0002	— 0·0003	± 0·0000	± 0·0000	+ 0·0003
30	+ 0·0001	— 0·0004	— 0·0002	+ 0·0001	+ 0·0006

t	I.	II.	III.	IV.	V.
40	+ 0·0002	— 0·0004	— 0·0002	± 0·0000	+ 0·0005
50	+ 0·0002	— 0·0002	— 0·0004	— 0·0001	+ 0·0007
60	+ 0·0004	— 0·0006	— 0·0005	+ 0·0001	+ 0·0006

Drehungswinkel.

r		*g*		*gr*		*hb*		*db*	
t	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*
Lösung I.									
16·3	+ 3·81	17·0	+ 4·34	16·9	+ 4·41	16·7	+ 3·29	16·5	+ 2·23
27·1	4·49	29·0	5·21	28·4	5·54	27·6	4·85	28·0	4·22
40·0	5·06	40·7	6·01	40·3	6·53	40·2	6·43	40·0	5·91
51·1	5·59	52·2	6·63	52·0	7·41	51·8	7·77	51·5	7·41
61·6	5·98	60·5	7·03	61·0	8·04	61·2	8·71	61·1	8·52
Lösung II.									
16·0	+ 3·60	16·0	+ 4·13	16·3	+ 4·36	16·2	+ 3·71	16·1	+ 3·01
27·5	4·09	26·9	4·72	28·7	5·20	27·9	4·98	28·3	4·48
40·3	4·63	40·0	5·38	41·2	6·12	40·9	6·32	40·6	5·99
51·2	4·96	51·3	5·86	51·9	6·71	51·6	7·24	51·3	7·01
60·5	5·23	60·3	6·23	60·6	7·12	60·5	7·88	60·5	7·87
Lösung III.									
17·5	+ 3·47	17·6	+ 3·96	16·6	+ 4·20	16·6	+ 3·80	17·4	+ 3·33
29·3	3·91	28·3	4·53	31·0	5·11	30·0	5·07	30·6	4·74
41·0	4·28	41·2	5·05	41·0	5·68	41·0	5·97	41·0	5·74
51·0	4·58	51·0	5·47	51·0	6·16	51·0	6·66	51·0	6·59
62·0	4·81	61·7	5·76	62·1	6·59	62·0	7·42	62·1	7·46
Lösung IV.									
16·1	+ 2·49	16·0	+ 2·91	16·6	+ 3·23	16·4	+ 3·26	16·2	+ 2·99
28·6	2·73	27·9	3·22	29·9	3·69	29·1	3·87	29·6	3·80
40·4	2·95	40·5	3·50	40·3	3·99	40·3	4·37	40·4	4·39
51·6	3·03	51·1	3·72	51·2	4·26	52·0	4·80	51·8	4·81
61·9	3·24	62·1	3·89	60·4	4·46	61·7	5·15	61·2	5·25
Lösung V.									
19·7	+ 1·07	19·8	+ 1·32	19·4	+ 1·53	19·5	+ 1·63	19·5	+ 1·52
30·4	1·17	29·7	1·44	31·8	1·65	31·0	1·82	31·4	1·84
41·3	1·25	41·2	1·51	41·8	1·74	41·8	1·95	41·5	2·00
51·0	1·27	50·0	1·55	51·0	1·80	50·7	2·08	50·8	2·15
62·2	1·33	62·2	1·59	61·0	1·88	62·2	2·18	61·8	2·27

Aus diesen Zahlen und den zu den Beobachtungstemperaturen inter polierten Dichten berechnen sich die folgenden:

Spezifischen Drehungen.

r		*g*		*gr*		*hb*		*db*	
[*α*]	*Δ*	[*α*]	*Δ*	[*α*]	*Δ*	[*α*]	*Δ*	[*α*]	*Δ*
Lösung I.									
+ 6·26	+ 0·07	+ 7·13	+ 0·10	+ 7·24	+ 0·01	+ 5·40	— 0·04	+ 3·66	+ 0·05
7·41	+ 0·12	8·61	+ 0·01	9·15	+ 0·03	8·01	— 0·01	6·97	+ 0·11
8·41	— 0·03	10·00	+ 0·04	10·86	— 0·02	10·69	— 0·07	9·83	— 0·07
9·35	+ 0·05	11·10	— 0·01	12·40	— 0·03	13·00	— 0·04	12·40	— 0·07
10·06	+ 0·05	11·81	— 0·04	13·53	+ 0·03	14·65	— 0·08	14·33	— 0·04

r		g		gr		hb		db	
[α]	Δ	[α]	Δ	[α]	Δ	[α]	Δ	[α]	Δ
				Lösung II.					
+ 7·17	+ 0·08	+ 8·23	+ 0·14	+ 8·69	+ 0·04	+ 7·39	− 0·01	+ 6·00	+ 0·25
8·20	0·00	9·45	+ 0·01	10·43	− 0·13	9·98	− 0·04	8·98	− 0·04
9·34	+ 0·07	10·85	− 0·02	12·35	+ 0·06	12·75	+ 0·11	12·08	+ 0·13
10·06	0·00	11·89	− 0·04	13·62	+ 0·02	14·69	+ 0·09	14·22	+ 0·02
10·67	+ 0·03	12·71	+ 0·07	14·52	− 0·03	16·07	0·00	16·05	+ 0·16
				Lösung III.					
+ 7·80	+ 0·06	+ 8·90	− 0·05	+ 9·43	− 0·07	+ 8·54	− 0·08	+ 7·48	+ 0·15
8·84	+ 0·02	10·23	+ 0·02	11·56	− 0·07	11·46	+ 0·01	10·72	0·00
9·73	− 0·02	11·48	− 0·04	12·91	− 0·03	13·57	− 0·03	13·05	− 0·04
10·47	+ 0·03	12·50	+ 0·12	14·08	− 0·03	15·22	− 0·13	15·06	− 0·05
11·06	− 0·03	13·25	+ 0·08	15·16	− 0·09	17·07	0·00	17·16	+ 0·10
				Lösung IV.					
+ 9·23	+ 0·07	+ 10·79	+ 0·03	+ 11·98	− 0·10	+ 12·09	0·00	+ 11·09	+ 0·14
10·18	− 0·03	12·00	− 0·04	13·76	− 0·06	14·43	− 0·08	14·17	+ 0·05
11·05	0·00	13·12	− 0·07	14·95	− 0·06	16·37	− 0·05	16·45	+ 0·10
11·42	− 0·30	14·01	+ 0·02	16·05	− 0·06	18·09	− 0·10	18·13	− 0·26
12·28	+ 0·05	14·74	+ 0·07	16·89	− 0·01	19·51	+ 0·04	19·89	+ 0·07
				Lösung V.					
+ 10·79	− 0·14	+ 13·07	− 0·08	+ 15·15	+ 0·19	+ 16·14	+ 0·07	+ 15·05	− 0·68
11·62	− 0·10	14·30	+ 0·22	16·40	+ 0·09	18·09	+ 0·15	18·29	+ 0·08
12·47	+ 0·08	15·06	+ 0·07	17·36	+ 0·10	19·46	− 0·04	19·95	− 0·08
12·72	− 0·17	15·52	− 0·05	18·02	+ 0·01	20·84	+ 0·21	21·54	+ 0·07
13·40	+ 0·05	16·02	− 0·19	18·93	+ 0·24	21·97	+ 0·06	22·87	− 0·05

(Über die Bedeutung von Δ siehe Seite 187).

Hieraus berechnen sich die folgenden Temperaturgleichungen:

Rot. $\lambda = 656{\cdot}1$.

I. $[\alpha] = +\ 8{\cdot}442 + 0{\cdot}0822\,(t-40) - 0{\cdot}00031\,(t-40)^2$
II. $ = +\ 9{\cdot}260 + 0{\cdot}0794$ „ $- 0{\cdot}00052$ „
III. $ = +\ 9{\cdot}670 + 0{\cdot}0739$ „ $- 0{\cdot}00041$ „
IV. $ = +\ 11{\cdot}005 + 0{\cdot}0650$ „ $- 0{\cdot}00041$ „
V. $ = +\ 12{\cdot}334 + 0{\cdot}0596$ „ $- 0{\cdot}00083$ „

Gelb. $\lambda = 589{\cdot}0$.

I. $[\alpha] = +\ 9{\cdot}906 + 0{\cdot}1073\,(t-40) - 0{\cdot}00068\,(t-40)^2$
II. $ = +\ 10{\cdot}825 + 0{\cdot}0995$ „ $- 0{\cdot}00040$ „
III. $ = +\ 11{\cdot}402 + 0{\cdot}0990$ „ $- 0{\cdot}00051$ „
IV. $ = +\ 13{\cdot}090 + 0{\cdot}0853$ „ $- 0{\cdot}00043$ „
V. $ = +\ 14{\cdot}975 + 0{\cdot}0708$ „ $- 0{\cdot}00121$ „

Grün. $\lambda = 533{\cdot}5$.

I. $[\alpha] = +\ 10{\cdot}818 + 0{\cdot}1404\,(t-40) - 0{\cdot}00058\,(t-40)^2$
II. $ = +\ 12{\cdot}183 + 0{\cdot}1311$ „ $- 0{\cdot}00086$ „
III. $ = +\ 12{\cdot}768 + 0{\cdot}1255$ „ $- 0{\cdot}00078$ „
IV. $ = +\ 14{\cdot}917 + 0{\cdot}1096$ „ $- 0{\cdot}00066$ „
V. $ = +\ 17{\cdot}185 + 0{\cdot}0892$ „ $- 0{\cdot}00047$

Hellblau. $\lambda = 465{\cdot}5$.

I.	$[\alpha]$ =	+ 10·668	+ 0·2059	$(t-40)$	− 0·00083	$(t-40)^2$
II.	=	+ 12·575	+ 0·1942	„	− 0·00112	„
III.	=	+ 13·386	+ 0·1847	„	− 0·00094	„
IV.	=	+ 16·297	+ 0·1614	„	− 0·00071	„
V.	=	+ 19·287	+ 0·1382	„	− 0·00060	„

Dunkelblau. $\lambda = 443{\cdot}5$.

I.	$[\alpha]$ =	+ 9·851	+ 0·2348	$(t-40)$	− 0·00109	$(t-40)^2$
II.	=	+ 11·890	+ 0·2254	„	− 0·00111	„
III.	=	+ 12·826	+ 0·2153	„	− 0·00092	„
IV.	=	+ 16·324	+ 0·1876	„	− 0·00138	„
V.	=	+ 19·731	+ 0·1821	„	− 0·00175	„

Aus diesen Gleichungen und dem Gehalt der Lösungen an Weinsäure habe ich demnächst die folgenden Gleichungen berechnet, die die Abhängigkeit der Drehung von Temperatur und Konzentration angeben. q ist Gewichtsprozent Wasser in der Lösung.

$$r \quad [\alpha] = +1{\cdot}226 + 0{\cdot}1625\,q - 0{\cdot}00044\,q^2 + [0{\cdot}1327 - 0{\cdot}001130\,q + 0{\cdot}0000033\,q^2]\,(t-40) - 0{\cdot}00050\,(t-40)^2$$

$$g \quad [\alpha] = +1{\cdot}591 + 0{\cdot}1779\,q - 0{\cdot}00034\,p^2 + [0{\cdot}2074 - 0{\cdot}002411\,q + 0{\cdot}0000099\,q^2]\,(t-40) - 0{\cdot}00065\,(t-40)^2$$

$$gr \quad [\alpha] = -0{\cdot}387 + 0{\cdot}2496\,q - 0{\cdot}00062\,q^2 + [0{\cdot}2230 - 0{\cdot}001751\,q + 0{\cdot}0000031\,q^2]\,(t-40) - 0{\cdot}00067\,(t-40)^2$$

$$hb \quad [\alpha] = -4{\cdot}701 + 0{\cdot}3435\,q - 0{\cdot}00087\,q^2 + [0{\cdot}3311 - 0{\cdot}002769\,q + 0{\cdot}0000070\,q^2]\,(t-40) - 0{\cdot}00084\,(t-40)^2$$

$$db \quad [\alpha] = -5{\cdot}711 + 0{\cdot}3295\,q - 0{\cdot}00052\,q^2 + [0{\cdot}3647 - 0{\cdot}002850\,q + 0{\cdot}0000079\,q^2]\,(t-40) - 0{\cdot}00125\,(t-40)^2$$

Die ausgeglichenen Temperaturgleichungen sind:

Rot.

I.	$[\alpha]$ =	+ 8·442	+ 0·0832	$(t-40)$	− 0·00050	$(t-40)^2$
II.	=	+ 9·250	+ 0·0778	„	− „	„
III.	=	+ 9·680	+ 0·0749	„	− „	„
IV.	=	+ 11·025	+ 0·0660	„	− „	„
V.	=	+ 12·317	+ 0·0576	„	− „	„

Gelb.

I.	$[\alpha]$ =	+ 9·876	+ 0·1093	$(t-40)$	− 0·00065	$(t-40)^2$
II.	=	+ 10·873	+ 0·1005	„	− „	„
III.	=	+ 11·412	+ 0·0952	„	− „	„
IV.	=	+ 13·150	+ 0·0833	„	− „	„
V.	=	+ 14·910	+ 0·0733	„	− „	„

Grün.

I.	$[\alpha]$ =	+ 10·843	+ 0·1409	$(t-40)$	− 0·00067	$(t-40)^2$
II.	=	+ 12·128	+ 0·1309	„	− „	„

III.	$[\alpha] = +12{\cdot}813$	$+0{\cdot}1255\,(t-40)$	$-0{\cdot}00067\,(t-40)^2$		
IV.	$= +14{\cdot}982$	$+0{\cdot}1080$	„	— „	„
V.	$= +17{\cdot}100$	$+0{\cdot}0901$	„	— „	„

Hellblau.

I.	$[\alpha] = +10{\cdot}718$	$+0{\cdot}2069\,(t-40)$	$-0{\cdot}00084\,(t-40)^2$		
II.	$= +12{\cdot}475$	$+0{\cdot}1927$	„	— „	„
III.	$= +13{\cdot}411$	$+0{\cdot}1852$	„	— „	„
IV.	$= +16{\cdot}367$	$+0{\cdot}1614$	„	— „	„
V.	$= +19{\cdot}247$	$+0{\cdot}1382$	„	— „	„

Dunkelblau.

I.	$[\alpha] = +9{\cdot}897$	$+0{\cdot}2385\,(t-40)$	$-0{\cdot}00125\,(t-40)^2$		
II.	$= +11{\cdot}823$	$+0{\cdot}2245$	„	— „	„
III.	$= +12{\cdot}867$	$+0{\cdot}2170$	„	— „	„
IV.	$= +16{\cdot}266$	$+0{\cdot}1937$	„	— „	„
V.	$= +19{\cdot}767$	$+0{\cdot}1714$	„	— „	„

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten spezifischen Drehungen sind in den Tabellen S. 184—185 unter Δ aufgeführt:

Aus den Temperatur- und Konzentrationsgleichungen erhält man die folgenden Temperaturgleichungen für reine Weinsäure:

					Max.
r	$[\alpha] = +1{\cdot}226$	$+0{\cdot}1327\,(t-40)$	$-0{\cdot}00050\,(t-40)^2$		132·7
g	$= +1{\cdot}591$	$+0{\cdot}2074$ „	$-0{\cdot}00065$	„	159·5
gr	$= -0{\cdot}387$	$+0{\cdot}2230$ „	$-0{\cdot}00067$	„	166·4
hb	$= -4{\cdot}701$	$+0{\cdot}3311$ „	$-0{\cdot}00084$	„	197·1
db	$= -5{\cdot}711$	$+0{\cdot}3647$ „	$-0{\cdot}00125$	„	145·9
					$\underbrace{160{\cdot}3 + 40}_{200{\cdot}3}$

Hieraus berechnen sich die folgenden spezifischen Drehungen für reine Weinsäure:

	r	*g*	*gr*	*hb*	*db*
20	— 1·628	— 2·817	— 5·115	— 11·659	— 13·505
30	— 0·151	— 0·548	— 2·684	— 8·096	— 9·483
40	+ 1·226	+ 1·591	— 0·387	— 4·701	— 5·711
50	+ 2·503	+ 3·600	+ 1·776	— 1·474	— 2·189
60	+ 3·680	+ 5·479	+ 3·805	+ 1·585	+ 1·083

Die graphische Darstellung dieser Werte findet sich in Fig. 2.

Sowohl die Tabelle wie die graphische Darstellung zeigen, dass die reine Weinsäure bei niederen Temperaturen linksdrehend ist für alle Farben; weiter, dass die Dispersion bei niederen Temperaturen normal ist, dass sie aber bei ca. 30° anormal wird, mit einem Maximum zwischen rot und gelb. Bei Erhöhung der Temperatur bewegt sich dieses

Maximum gegen Blau hin; sie zeigt also ganz dasselbe Verhältnis wie die Ester (Fig. 1).

In anbetracht der grossen Extrapolationen, auf welche die Werte für die reine Weinsäure basiert sind, habe ich die Rechnung nicht weiter durchgeführt, wie es für die Ester geschah. Sowohl die Temperaturgleichungen wie die graphische Darstellung zeigen doch deutlich genug, dass die Dispersionskoëffizienten in hohem Masse von der Temperatur abhängig sind, und dass die Änderung auch hier, wie bei den Estern, mit der Brechbarkeit wächst.

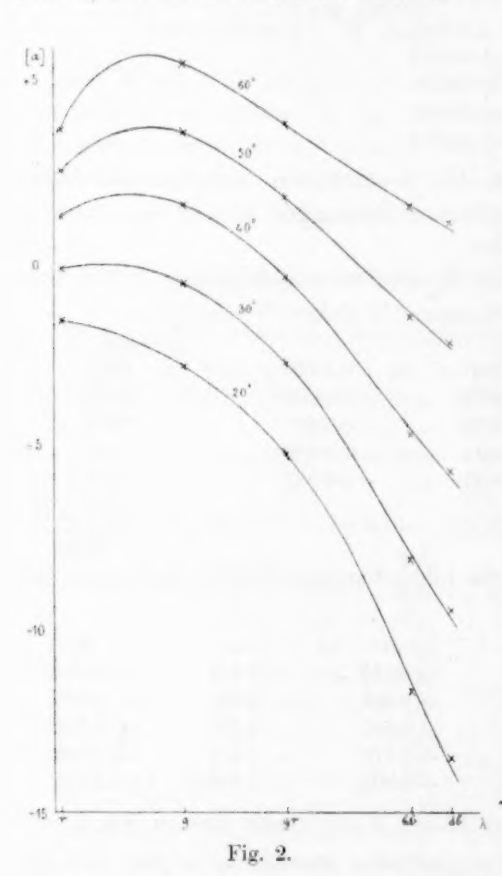


Fig. 2.

In Betreff der Lösungen zeigt das Material, dass sie alle anormale Dispersion haben. Durch Erwärmung verschiebt sich das Maximum gegen Violett hin. Die verdünnten Lösungen haben bei niederen Temperaturen anormale Dispersion, die durch Erwärmung normal wird, indem das Maximum ins Ultraviolett geht. Für die am meisten verdünnte Lösung liegt die Grenze zwischen der anormalen und normalen Dispersion bei ca. 40°. Mit der Erhöhung der Konzentration der Lösungen steigt dieser Grenzwert, so dass die stärkste der untersuchten Lösungen bei 60° noch nicht die normale Dispersion erreicht hat. Gleichzeitig geht das Maximum der niederen Temperaturen gegen Rot hin, um zuletzt, bei der reinen Weinsäure, im Ultraviolett zu verschwinden. Die Dispersion ist dann wieder normal geworden, aber auf andere Weise als vorher. Durch Konzentrieren oder Erwärmen von Weinsäurelösungen wird man also zwei Systeme von normalen Dispersionskurven, durch eine Strecke mit anormaler Dispersion geschieden, erhalten können. Das

erste normale System (Weinsäure bis 30° und die stärksten Lösungen bei niedrigen Temperaturen) haben die höchsten Drehungswerte im Rot; das zweite System (die verdünnten Lösungen bei höheren Temperaturen) haben die höchsten Werte in dem blauen Ende des Spektrums. Die Verhältnisse erinnern als Ganzes betrachtet in hohem Masse an diejenigen der weinsauren Ester. Dimethyltartrat bei 50° (Fig. 1, Kurve 1) und Dipropyltartrat bei 70° (Fig. 1, Kurve 18) haben beide normale Dispersion, aber verschiedener Art. Zwischen beiden liegt eine Strecke mit anormaler Dispersion, wo das Maximum durch Erwärmung vom Rot bis zum Violett geht.

Frühere Untersuchungen. Die anormale Dispersion der Weinsäure ist schon von Biot[1]) beobachtet worden; er stellte auch mit geschmolzener Weinsäure die Linksdrehung für die brechbarsten Strahlen fest. Bei diesen Untersuchungen wurde indessen nicht auf den Einfluss der Temperatur genügende Rücksicht genommen. Dagegen fand Biot später[2]), dass die Grösse A der Gleichung:

$$[\alpha] = A + Bq,$$

(wo q die Prozentmenge von Wasser und A die spezifische Drehung der reinen Weinsäure darstellen) mit der Temperatur variiert, und die Zahlen Biots zeigen, dass diese Variation ausgeprägt parabolisch ist. Krecke[3]) fand dann, dass wässerige Weinsäurelösungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur anormale Dispersion besitzen, durch Erwärmung normale Dispersion erhalten. Für eine 40%ige Lösung fand er bei 100° beinahe die gleiche Drehung für alle Farben; eine 50%ige Lösung hat bei 0° ein Drehungsmaximum für Strahlen zwischen D und E; bei 25° liegt das Maximum bei E, bei 50° und höheren Temperaturen geht das Maximum über den untersuchten Teil des Spektrums hinaus. Zu ähnlichen Resultaten gelangten auch Seyffart[4]), Lepeschkin[5]) und Wendell[6]). Die normale Dispersion von reiner Weinsäure bei niederen Temperaturen ist schon von Arndtsen[7]) nachgewiesen worden, dessen Untersuchung sich jedoch nur auf eine einzige Temperatur (ca. 20°) bezieht.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **28**, 215.
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **59**, 206.
[3]) Jahresberichte 1872, 154.
[4]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1889, S. 55ff.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1180.
[6]) Wied. Ann. **66**, 1149.
[7]) Ann. Chim. Phys. (3) **54**, 403.

Äpfelsäure in wässeriger Lösung.

Das Präparat, von Kahlbaum bezogen, war krystallinisch, vollkommen farblos und gab bei Veraschung keine Spur von Rückstand.

Vier verschiedene Lösungen wurden untersucht.

Lösung	I.	enthielt	59·72	Gewichtsprozente
„	II.	„	44·99	„
„	III.	„	30·10	„
„	IV.	„	14·97	„

Dichten $d^t/_4$.

t	I.	II.	III.	IV.
20	1·2581	1·1870	1·1195	1·0557
30	1·2507	1·1806	1·1139	1·0515
40	1·2434	1·1740	1·1088	1·0470
50	1·2358	1·1670	1·1030	1·0419
60	1·2276	1·1599	1·0965	1·0363

Aus diesen Werten habe ich durch die Methode der kleinsten Quadrate die folgenden Gleichungen berechnet (vgl. S. 183).

$$d^{20}/_4 = 0·9983 + 0·003674\,p + 0·00001151\,p^2$$
$$d^{30}/_4 = 0·9957 + 0·003556\,p + 0·00001216\,p^2$$
$$d^{40}/_4 = 0·9923 + 0·003489\,p + 0·00001219\,p^2$$
$$d^{50}/_4 = 0·9881 + 0·003429\,p + 0·00001225\,p^2$$
$$d^{60}/_4 = 0·9833 + 0·003376\,p + 0·00001219\,p^2.$$

Auch hier scheinen die Koëffizienten zu p^2 gleich zu sein. Das Mittel ist 0·00001206.

Die Ausgleichsrechnung ergiebt die folgenden Gleichungen:

$$d^{20}/_4 = 0·9983 + 0·003645\,p + 0·00001206\,p^2$$
$$d^{30}/_4 = 0·9957 + 0·003560\,p + \quad „$$
$$d^{40}/_4 = 0·9923 + 0·003490\,p + \quad „$$
$$d^{50}/_4 = 0·9881 + 0·003435\,p + \quad „$$
$$d^{60}/_4 = 0·9833 + 0·003380\,p + \quad „$$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten Werten sind:

t	I.	II.	III.	IV.
20	+ 0·0001	+ 0·0006	+ 0·0003	— 0·0009
30	— 0·0002	+ 0·0002	+ 0·0004	— 0·0005
40	— 0·0002	+ 0·0006	+ 0·0003	— 0·0003
50	— 0·0003	+ 0·0006	± 0·0000	— 0·0004
60	— 0·0003	+ 0·0006	+ 0·0002	— 0·0005

Drehungswinkel.

r		g		gr		hb		db	
t	a	t	a	t	a	t	a	t	a
				Lösung I.					
15·1	+ 1·21	15·5	+ 1·66	15·3	+ 2·48	15·1	+ 4·33	15·2	+ 5·14
26·7	+ 0·70	30·1	+ 0·97	28·9	+ 1·54	28·2	+ 3·03	27·5	+ 3·83
41·0	+ 0·16	38·6	+ 0·48	40·5	+ 0·77	41·6	+ 1·81	41·5	+ 2·47
50·2	— 0·19	51·2	— 0·12	51·0	+ 0·23	50·4	+ 1·11	50·8	+ 1·60
60·0	— 0·51	60·0	— 0·50	60·0	— 0·31	60·0	+ 0·36	60·0	+ 0·77
				Lösung II.					
17·7	+ 0·33	17·6	+ 0·54	17·6	+ 0·90	17·6	+ 1·91	17·6	+ 2·44
27·9	+ 0·03	30·6	+ 0·11	29·9	+ 0·45	29·3	+ 1·24	28·5	+ 1·73
40·7	— 0·25	39·8	— 0·18	40·4	— 0·01	41·3	+ 0·54	41·4	+ 0·89
49·8	— 0·46	51·6	— 0·53	51·1	— 0·39	50·3	+ 0·04	50·8	+ 0·31
60·1	— 0·70	59·7	— 0·72	59·9	— 0·74	60·0	— 0·41	60·0	— 0·21
				Lösung III.					
16·2	— 0·07	16·1	+ 0·02	16·1	+ 0·14	16·2	+ 0·59	16·2	+ 0·86
27·5	— 0·19	30·9	— 0·22	29·9	— 0·14	29·1	+ 0·26	28·2	+ 0·54
41·0	— 0·36	42·5	— 0·41	42·1	— 0·38	41·4	— 0·15	41·9	+ 0·03
50·1	— 0·51	51·5	— 0·56	51·2	— 0·56	50·6	— 0·40	51·1	— 0·29
60·5	— 0·61	60·0	— 0·68	60·2	— 0·76	60·4	— 0·67	60·5	— 0·58
				Lösung IV.					
17·7	— 0·17	17·2	— 0·16	17·3	— 0·14	17·5	+ 0·06	17·3	+ 0·08
27·8	— 0·23	29·4	— 0·24	29·5	— 0·24	29·6	— 0·16	28·5	— 0·09
40·8	— 0·31	41·3	— 0·32	41·2	— 0·37	41·0	— 0·32	41·1	— 0·27
50·1	— 0·35	51·0	— 0·39	51·0	— 0·43	50·6	— 0·42	51·0	— 0·38
60·2	— 0·39	59·0	— 0·41	59·3	— 0·49	59·8	— 0·49	60·0	— 0·47

Aus diesen Zahlen und den zu den Beobachtungstemperaturen interpolierten Dichten berechnen sich die folgenden

spezifischen Drehungen.

r		g		gr		hb		db	
[a]	Δ	[a]	Δ	[a]	Δ	[a]	Δ	[a]	Δ
				Lösung I.					
+ 1·61	+ 0·01	+ 2·20	— 0·04	+ 3·29	+ 0·05	+ 5·75	— 0·01	+ 6·82	— 0·10
0·94	— 0·05	1·30	+ 0·08	2·06	+ 0·01	4·05	— 0·01	5·12	— 0·10
0·22	— 0·03	0·65	0·00	1·04	— 0·06	2·44	— 0·04	3·33	— 0·05
— 0·26	— 0·05	— 0·16	— 0·01	0·31	+ 0·03	1·50	— 0·03	2·17	— 0·03
0·70	0·00	0·68	+ 0·06	— 0·42	— 0·02	0·49	— 0·08	1·05	— 0·02
				Lösung II.					
+ 0·62	+ 0·02	+ 1·01	— 0·05	+ 1·68	— 0·06	+ 3·57	— 0·09	+ 4·56	0·00
0·06	— 0·06	0·21	— 0·05	0·85	+ 0·06	2·33	+ 0·04	3·25	+ 0·02
— 0·47	— 0·01	— 0·34	— 0·06	— 0·02	— 0·03	1·02	0·00	1·69	— 0·03
0·88	— 0·02	1·01	— 0·08	0·74	0·00	0·08	— 0·07	0·59	— 0·08
1·34	— 0·03	1·38	— 0·02	1·42	— 0·10	— 0·79	— 0·08	— 0·40	— 0·08

r		g		gr		hb		db	
[α]	Δ	[α]	Δ	[α]	Δ	[α]	Δ	[α]	Δ
				Lösung III.					
− 0·21	0·00	+ 0·06	− 0·03	+ 0·41	− 0·13	+ 1·75	− 0·29	+ 2·55	− 0·09
0·57	+ 0·10	− 0·66	+ 0·04	− 0·42	0·00	0·77	+ 0·10	1·61	+ 0·23
1·08	+ 0·12	1·23	+ 0·04	1·14	+ 0·07	− 0·45	+ 0·05	0·09	+ 0·11
1·54	0·00	1·69	0·00	1·69	+ 0·08	1·20	+ 0·08	− 0·87	+ 0·04
1·85	+ 0·08	2·06	0·00	2·30	− 0·01	2·03	0·00	1·76	+ 0·02
				Lösung IV.					
− 1·20	− 0·05	− 1·01	+ 0·03	− 0·88	0·00	+ 0·38	+ 0·28	+ 0·51	+ 0·04
1·46	+ 0·04	1·52	+ 0·06	1·52	+ 0·10	− 1·02	+ 0·02	− 0·57	0·00
1·98	− 0·05	2·04	+ 0·03	2·36	− 0·07	2·04	− 0·04	1·72	− 0·06
2·24	− 0·02	2·50	− 0·06	2·76	+ 0·04	2·69	+ 0·02	2·44	+ 0·03
2·51	+ 0·02	2·64	+ 0·09	3·15	+ 0·06	3·16	+ 0·15	3·03	+ 0·14

(Über die Bedeutung von Δ siehe Seite 179).

Hieraus berechnen sich die folgenden Temperaturgleichungen:

Rot. $\lambda = 657{\cdot}0$.

I. $[\alpha] = +0{\cdot}261 - 0{\cdot}0509\,(t-40) + 0{\cdot}000118\,(t-40)^2$
II. $ = -0{\cdot}449 - 0{\cdot}0451$ „ $+0{\cdot}000052$ „
III. $ = -1{\cdot}061 - 0{\cdot}0389$ „ $-0{\cdot}000097$ „
IV. $ = -1{\cdot}935 - 0{\cdot}0319$ „ $+0{\cdot}000146$ „

Gelb. $\lambda = 589{\cdot}0$.

I. $[\alpha] = +0{\cdot}574 - 0{\cdot}0655\,(t-40) + 0{\cdot}000115\,(t-40)^2$
II. $ = -0{\cdot}357 - 0{\cdot}0571$ „ $+0{\cdot}000207$ „
III. $ = -1{\cdot}115 - 0{\cdot}0487$ „ $+0{\cdot}000032$ „
IV. $ = -2{\cdot}005 - 0{\cdot}0399$ „ $+0{\cdot}000211$ „

Grün. $\lambda = 534{\cdot}0$.

I. $[\alpha] = +1{\cdot}105 - 0{\cdot}0804\,(t-40) + 0{\cdot}000322\,(t-40)^2$
II. $ = +0{\cdot}038 - 0{\cdot}0740$ „ $+0{\cdot}000061$ „
III. $ = -1{\cdot}010 - 0{\cdot}0611$ „ $-0{\cdot}000098$ „
IV. $ = -2{\cdot}251 - 0{\cdot}0549$ „ $+0{\cdot}000441$ „

Hellblau. $\lambda = 465{\cdot}5$.

I. $[\alpha] = +2{\cdot}629 - 0{\cdot}1148\,(t-40) + 0{\cdot}000421\,(t-40)^2$
II. $ = +1{\cdot}153 - 0{\cdot}1037$ „ $+0{\cdot}000252$ „
III. $ = -0{\cdot}297 - 0{\cdot}0867$ „ $+0{\cdot}000095$ „
IV. $ = -1{\cdot}961 - 0{\cdot}0809$ „ $+0{\cdot}001024$ „

Dunkelblau. $\lambda = 445{\cdot}3$.

I. $[\alpha] = +3{\cdot}514 - 0{\cdot}1272\,(t-40) + 0{\cdot}000214\,(t-40)^2$
II. $ = +1{\cdot}854 - 0{\cdot}1176$ „ $+0{\cdot}000194$ „
III. $ = +0{\cdot}301 - 0{\cdot}1013$ „ $+0{\cdot}000081$ „
IV. $ = -1{\cdot}620 - 0{\cdot}0821$ „ $+0{\cdot}000579$ „

Aus diesen Gleichungen und den Konzentrationen der Lösungen berechnen sich die folgenden Temperatur- und Konzentrationsgleichungen. q ist Gewichtsprozent Wasser.

$$
\begin{array}{lll}
r & [\alpha] = +2{\cdot}270 - 0{\cdot}0490q - [0{\cdot}0680 - 0{\cdot}00042q](t-40) + 0{\cdot}000055(t-40)^2 \\
g & = +2{\cdot}877 - 0{\cdot}0576q - [0{\cdot}0885 - 0{\cdot}00057q] \quad " \quad + 0{\cdot}000141 \quad " \\
gr & = +4{\cdot}162 - 0{\cdot}0750q - [0{\cdot}1034 - 0{\cdot}00057q] \quad " \quad + 0{\cdot}000181 \quad " \\
hb & = +6{\cdot}792 - 0{\cdot}1025q - [0{\cdot}1440 - 0{\cdot}00076q] \quad " \quad + 0{\cdot}000448 \quad " \\
db & = +8{\cdot}189 - 0{\cdot}1147q - [0{\cdot}1696 - 0{\cdot}00100q] \quad " \quad + 0{\cdot}000226 \quad "
\end{array}
$$

Die ausgeglichenen Temperaturgleichungen sind:

Rot.

$$
\begin{array}{ll}
\text{I.} & [\alpha] = +0{\cdot}296 - 0{\cdot}0511(t-40) + 0{\cdot}000055(t-40)^2 \\
\text{II.} & = -0{\cdot}426 - 0{\cdot}0449 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{III.} & = -1{\cdot}156 - 0{\cdot}0386 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{IV.} & = -1{\cdot}897 - 0{\cdot}0322 \quad " \quad + \quad " \quad "
\end{array}
$$

Gelb.

$$
\begin{array}{ll}
\text{I.} & [\alpha] = +0{\cdot}557 - 0{\cdot}0655(t-40) + 0{\cdot}000141(t-40)^2 \\
\text{II.} & = -0{\cdot}291 - 0{\cdot}0571 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{III.} & = -1{\cdot}149 - 0{\cdot}0486 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{IV.} & = -2{\cdot}020 - 0{\cdot}0400 \quad " \quad + \quad " \quad "
\end{array}
$$

Grün.

$$
\begin{array}{ll}
\text{I.} & [\alpha] = +1{\cdot}141 - 0{\cdot}0804(t-40) + 0{\cdot}000181(t-40)^2 \\
\text{II.} & = +0{\cdot}036 - 0{\cdot}0720 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{III.} & = -1{\cdot}081 - 0{\cdot}0635 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{IV.} & = -2{\cdot}216 - 0{\cdot}0549 \quad " \quad + \quad " \quad "
\end{array}
$$

Hellblau.

$$
\begin{array}{ll}
\text{I.} & [\alpha] = +2{\cdot}664 - 0{\cdot}1134(t-40) + 0{\cdot}000448(t-40)^2 \\
\text{II.} & = +1{\cdot}154 - 0{\cdot}1022 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{III.} & = -0{\cdot}372 - 0{\cdot}0909 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{IV.} & = -1{\cdot}923 - 0{\cdot}0794 \quad " \quad + \quad " \quad "
\end{array}
$$

Dunkelblau.

$$
\begin{array}{ll}
\text{I.} & [\alpha] = +3{\cdot}568 - 0{\cdot}1293(t-40) + 0{\cdot}000226(t-40)^2 \\
\text{II.} & = +1{\cdot}878 - 0{\cdot}1146 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{III.} & = +0{\cdot}170 - 0{\cdot}0997 \quad " \quad + \quad " \quad " \\
\text{VI.} & = -1{\cdot}566 - 0{\cdot}0846 \quad " \quad + \quad " \quad "
\end{array}
$$

Die Diffenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten Werten der spezifischen Drehungen finden sich in den Tabellen S. 191—192 unter Δ aufgeführt.

Die Temperatur- und Konzentrationsgleichungen geben die folgenden Temperaturgleichungen für reine Äpfelsäure:

		Max.
r	$[\alpha] = +2{\cdot}270 - 0{\cdot}0680(t-40) + 0{\cdot}000055(t-40)^2$	618
g	$= +2{\cdot}877 - 0{\cdot}0885$ " $+0{\cdot}000141$ "	314
gr	$= +4{\cdot}162 - 0{\cdot}1034$ " $+0{\cdot}000181$ "	286
hb	$= +6{\cdot}792 - 0{\cdot}1440$ " $+0{\cdot}000448$ "	161
db	$= +8{\cdot}189 - 0{\cdot}1696$ " $+0{\cdot}000226$ "	375
		351 + 40
		391

Hieraus berechnen sich die folgenden spezifischen Drehungen für reine Äpfelsäure.

	r	*g*	*gr*	*hb*	*db*
20	+ 3·650	+ 4·703	+ 6·302	+ 9·851	+ 11·671
30	2·955	3·776	5·214	8·277	9·908
40	2·270	2·877	4·162	6·792	8·189
50	1·595	2·006	3·146	5·397	6·516
60	0·930	1·163	2·166	4·091	4·887

Die graphische Darstellung dieser Werte giebt Fig. 3.

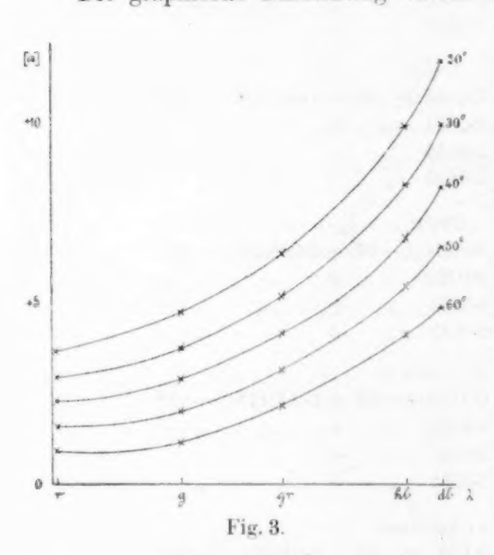


Fig. 3.

Sowohl die Tabelle wie die Figur zeigen, dass die reine Äpfelsäure bei allen untersuchten Temperaturen rechtsdrehend und normal dispergierend ist. Während die Drehung der Weinsäure durch Erwärmung zunimmt, verhält sich diejenige der Äpfelsäure umgekehrt. Es lässt sich erwarten, dass die reine Äpfelsäure bei hinreichend hohen Temperaturen anormale Dispersion zeigen wird; wegen der Lage der Dispersionskurven wird sich hier ein Minimum ergeben. Dieses Minimum wird schon bei 80° eintreten, indem die Drehungen für diese Temperatur (aus den Gleichungen S. 193 berechnet) die folgenden sind:

r	*g*	*gr*	*hb*	*db*
— 0·36°	— 0·44°	+ 0·32°	+ 1·75°	+ 1·77°

Durch weitere Erwärmung wird sich das Minimum gegen Violett bewegen, ganz wie bei der Weinsäure.

Die genügend verdünnten, wässerigen Lösungen sind schon bei gewöhnlicher Temperatur anormal dispergierend. Lösung Nr. I hat normale Dispersion bei allen untersuchten Temperaturen. In Lösung Nr. II tritt die anormale Dispersion bei ca. 40° ein, in Lösung Nr. III bei ca. 30° und in Lösung Nr. IV bei 22—23°. Durch Erwärmung bewegt sich das Minimum auch hier gegen Violett, so dass die schwächste Lösung (Nr. IV) bei 60° das Minimum im Hellblau hat. Durch weitere Erwärmung oder Verdünnung geht das Minimum vollständig aus dem

sichtbaren Spektrum hinaus, wobei wieder normale Dispersion eintritt, doch von anderer Art als vorher. Wie bei der Weinsäure, hat man also auch hier zwei Systeme von normalen Dispersionskurven verschiedener Art, die durch eine Strecke mit anormaler Dispersion getrennt sind. Sowohl bei der Weinsäure wie bei der Äpfelsäure ist die Wirkung der Erwärmung und diejenige der Verdünnung dieselbe.

Frühere Untersuchungen. Die Dispersion der Äpfelsäure ist früher von Nasini und Gennari[1]) untersucht worden, welche in verdünnten, wässerigen Lösungen einige ganz merkwürdige Anomalien fanden, die von keinem der späteren Beobachter, Walden[2]) und Woringer[3]), bestätigt werden konnten. Diese drei Arbeiten gelten nur für eine Temperatur. Th. Thomsen[4]) hat dagegen das Verhalten der Äpfelsäurelösungen bei verschiedenen Temperaturen, aber nur für eine Farbe (Natriumlicht) untersucht.

Die weinsauren Ester, Weinsäure und Äpfelsäure zeigen alle starke Änderung der spezifischen Drehungen mit der Temperatur und, was die zwei letzteren anbelangt, auch mit der Konzentration. Die Änderungen sind in beiden Fällen sehr beträchtlich, so dass es ziemlich leicht gewesen ist, jedenfalls vorläufige Gesetze dieser Variationen aufzufinden. Als eines der wesentlichsten Resultate des Vorangehenden ist dann zu nennen die Sicherheit dafür, dass die Dispersion dieser Körper (auf die gewöhnliche Art gemessen) sich thatsächlich mit der Temperatur und Konzentration ändert. Dieses Resultat stimmt, was die Weinsäure anbelangt, sehr gut mit den früheren Beobachtungen, steht aber im offenen Widerspruche mit den meisten anderen Untersuchungen auf diesem Gebiete. Von Untersuchungen über die Abhängigkeit der Dispersion von der Temperatur werde ich die folgenden nennen: Le Chatelier[5]) (Quarz), Gernez[6]) (ätherische Öle, Kampfer, Rohrzucker); der Einfluss der Konzentration auf die Dispersion wurde untersucht von: Nasini[7]) (Santoninderivate), Seyffart[8]) (Rohrzucker), Arndtsen[9]) (Kampfer, Rohrzucker), Gennari[10]) (Nikotin und Nikotinacetat).

Alle diese Beobachter finden, dass die Dispersion von der Temperatur und der Konzentration ganz unabhängig ist. Wenn man nun die

---

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 113 (1896). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2849.
[3]) Diese Zeitschr. **36**, 336 (1901). [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 441.
[5]) Compt. rend. **109**, 264. [6]) Compt. rend. **58**, 1108.
[7]) Atti d. R. Accad. dei Lincei (3) **13**, 129.
[8]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1889, S. 36.
[9]) Ann. Chim. Phys. (3) **54**, 403. [10]) Diese Zeitschr. **19**, 130 (1896).

oben gegebene Aufzählung der untersuchten Körper durchsieht, dann fällt es auf, dass sie alle normale Dispersion und kleine Variationen der spezifischen Drehungen mit Temperatur und Konzentration haben. Sie bilden also eine Gruppe für sich, während die weinsauren Ester, Weinsäure und Äpfelsäure eine andere Gruppe mit anormaler Dispersion und grossen Variationen bilden; hier ist die Dispersion deutlich von Temperatur und Konzentration abhängig.

Es ist kaum wahrscheinlich, dass diese zwei Gruppen von aktiven Körpern wirklich scharf voneinander gesondert werden können; vielmehr werden sich bei weiteren Untersuchungen gleichmässige Übergänge zwischen ihnen ergeben. Als vorläufiges Merkmal scheint mir aber der Zusammenhang zwischen der Art der Dispersion und der Grösse der Variationen wohl anwendbar zu sein.

Als Beispiel eines Körpers mit normaler Dispersion und kleinen Variationen habe ich untersucht das

weinsaure Kalinatron.

Das käufliche Präparat wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. In 10 g des sodann gereinigten Materials konnte weder Kalk, noch Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Untersucht wurden fünf verschiedene Lösungen:

	Prozentmengen von	
	wasserhaltigem Salz	wasserfreiem Salz
Lösung I.	46·92	34·94
„ II.	42·91	31·96
„ III.	35·88	26·72
„ IV.	24·90	18·55
„ V.	9·35	7·10

Zur Berechnung der spezifischen Drehungen u. s. w. habe ich die Prozentgehalte an wasserfreiem Salz zu Grunde gelegt.

Dichten $d^t/_4$.

t	I.	II.	III.	IV.	V.
20	1·2647	1·2401	1·1965	1·1313	1·0470
30	1·2592	1·2350	1·1913	1·1269	1·0437
40	1·2538	1·2293	1·1860	1·1223	1·0398
50	1·2475	1·2240	1·1805	1·1173	1·0355
60	1·2417	1·2178	1·1752	1·1116	1·0303

Aus diesen Werten sind durch die Methode der kleinsten Quadrate die folgenden Gleichungen berechnet worden, wo p die Prozentmenge von wasserfreiem Salz darstellt.

$$d^{20}/_4 = 0.9983 + 0.006660\,p + 0.00002801\,p^2$$
$$d^{30}/_4 = 0.9957 + 0.006553\,p + 0.00002861\,p^2$$
$$d^{40}/_4 = 0.9923 + 0.006482\,p + 0.00002884\,p^2$$
$$d^{50}/_4 = 0.9881 + 0.006472\,p + 0.00002761\,p^2$$
$$d^{60}/_4 = 0.9833 + 0.006410\,p + 0.00002852\,p^2.$$

Auch hier sind die Koëffizienten zu p^2 konstant. Das Mittel ist 0·00002833.

Die Ausgleichsrechnung giebt die folgenden Gleichungen:

$$d^{20}/_4 = 0.9983 + 0.006653\,p + 0.00002833\,p^2$$
$$d^{30}/_4 = 0.9957 + 0.006560\,p + \quad "$$
$$d^{40}/_4 = 0.9923 + 0.006500\,p + \quad "$$
$$d^{50}/_4 = 0.9881 + 0.006445\,p + \quad "$$
$$d^{60}/_4 = 0.9833 + 0.006415\,p + \quad "$$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den aus diesen Gleichungen berechneten Werten sind:

t	I.	II.	III.	IV.	V
20	+ 0·0001	— 0·0001	+ 0·0003	+ 0·0003	— 0·0006
30	± 0·0000	— 0·0002	+ 0·0001	+ 0·0007	— 0·0003
40	— 0·0001	+ 0·0005	— 0·0002	+ 0·0003	— 0·0003
50	+ 0·0002	— 0·0001	± 0·0000	+ 0·0010	— 0·0012
60	± 0·0000	— 0·0005	+ 0·0002	+ 0·0005	— 0·0004

Drehungswinkel.

r		*g*		*gr*		*hb*		*db*	
t	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*
				Lösung I.					
16·2	+10·27	16·1	12·91	16·5	15·82	16·4	20·90	16·3	22·76
30·1	10·24	28·9	12·85	30·0	15·77	30·8	20·83	31·2	22·71
38·7	10·22	40·3	12·79	40·1	15·69	37·8	20·74	38·7	22·66
51·8	10·17	49·5	12·72	49·9	15·63	50·5	20·65	51·3	22·56
61·4	10·06	61·4	12·61	61·9	15·51	62·0	20·44	62·0	22·44
				Lösung II.					
17·3	9·31	18·0	11·69	17·9	14·32	17·8	18·88	17·6	20·75
28·3	9·31	31·6	11·66	30·8	14·29	28·9	18·86	30·1	20·71
41·4	9·28	40·0	11·62	38·2	14·26	39·2	18·85	40·5	20·69
52·1	9·25	49·0	11·54	50·7	14·18	51·5	18·79	50·7	20·61
61·0	9·18	59·7	11·49	61·0	14·11	61·0	18·69	61·0	20·52
				Lösung III.					
16·9	7·55	16·2	9·46	16·3	11·64	16·5	15·36	16·7	16·80
31·7	7·59	28·6	9·48	29·4	11·64	31·0	15·33	30·0	16·81
40·8	7·53	39·9	9·44	40·7	11·58	41·5	15·29	41·8	16·77
51·1	7·51	51·7	9·39	51·1	11·55	51·0	15·25	51·0	16·76
61·5	7·47	63·2	9·33	63·0	11·48	62·3	15·18	62·8	16·68

r		g		gr		hb		db	
t	a	t	a	t	a	t	a	t	a
				Lösung IV.					
16·8	4·99	17·6	6·24	17·3	7·69	17·1	10·14	17·0	11·07
29·0	5·01	30·5	6·25	30·8	7·68	29·5	10·145	30·2	11·09
40·2	5·015	40·5	6·25	42·1	7·67	41·8	10·15	41·1	11·15
50·2	5·02	53·0	6·24	53·0	7·65	52·5	10·14	51·5	11·21
60·9	5·01	61·5	6·22	61·7	7·65	61·3	10·11	61·5	11·13
				Lösung V.					
15·3	1·73	15·2	2·20	15·8	2·67	15·7	3·56	15·5	3·92
28·9	1·78	28·0	2·21	29·0	2·73	29·6	3·58	30·0	3·96
41·1	1·81	39·6	2·23	42·3	2·75	42·0	3·64	41·5	4·00
53·0	1·80	52·4	2·23	53·6	2·73	53·3	3·64	53·1	4·02
63·2	1·81	63·2	2·23	62·3	2·75	63·0	3·66	62·8	4·02

Aus diesen Zahlen und den für die Beobachtungstemperaturen interpolierten Dichten berechnen sich die folgenden

spezifischen Drehungen.

r		g		gr		hb		db	
[a]	Δ	[a]	Δ	[a]	Δ	[a]	Δ	[a]	Δ
				Lösung I.					
23·21	+ 0·02	29·17	+ 0·02	35·75	— 0·02	47·23	0·00	51·43	0·00
23·27	— 0·02	29·17	— 0·01	35·84	+ 0·03	47·35	+ 0·05	51·63	+ 0·01
23·31	0·00	29·19	+ 0·01	35·81	— 0·01	47·28	— 0·03	51·68	0·00
23·34	+ 0·05	29·15	0·00	35·83	+ 0·02	47·35	+ 0·07	51·75	+ 0·01
23·19	— 0·04	29·07	— 0·01	35·76	— 0·01	47·14	— 0·07	51·75	0·00
				Lösung II.					
23·46	+ 0·01	29·47	— 0·02	36·10	0·00	47·59	+ 0·03	52·30	+ 0·03
23·57	0·00	29·56	0·00	36·22	+ 0·01	47·76	— 0·04	52·47	— 0·03
23·63	— 0·01	29·57	+ 0·01	36·25	0·00	47·94	0·00	52·65	+ 0·02
23·66	+ 0·02	29·48	— 0·05	36·25	— 0·02	48·05	+ 0·03	52·68	— 0·01
23·58	— 0·02	29·49	+ 0·04	36·24	0·00	48·00	— 0·02	52·70	0·00
				Lösung III.					
23·59	— 0·07	29·55	— 0·04	36·36	— 0·04	47·98	0·00	52·48	— 0·02
23·86	+ 0·10	29·76	+ 0·03	36·55	+ 0·05	48·18	+ 0·01	52·80	+ 0·03
23·76	— 0·03	29·78	— 0·01	36·54	— 0·02	48·27	0·00	52·95	— 0·02
23·81	+ 0·01	29·77	— 0·02	36·61	+ 0·02	48·34	+ 0·01	53·13	+ 0·05
23·79	0·00	29·74	+ 0·02	36·59	0·00	48·36	0·00	53·15	— 0·02
				Lösung IV.					
23·76	0·00	29·72	0·00	36·62	0·00	48·28	+ 0·02	52·71	+ 0·13
23·96	+ 0·01	29·90	— 0·01	36·75	0·00	48·52	— 0·04	53·06	— 0·13
24·09	0·00	30·02	0·00	36·87	0·00	48·79	0·00	53·58	— 0·03
24·22	+ 0·02	30·14	+ 0·02	36·95	— 0·05	48·97	+ 0·02	54·11	+ 0·18
24·29	0·00	30·17	0·00	37·11	0·00	49·03	— 0·02	53·99	— 0·18
				Lösung V.					
23·24	— 0·04	29·55	+ 0·07	35·87	— 0·10	47·83	+ 0·23	52·66	+ 0·10
24·01	+ 0·08	29·80	— 0·08	36·82	+ 0·14	48·29	— 0·20	53·43	— 0·10
24·52	0·00	30·19	+ 0·03	37·27	+ 0·10	49·32	+ 0·15	54·19	+ 0·02
24·50	— 0·15	30·35	— 0·04	37·18	— 0·22	49·56	— 0·13	54·73	+ 0·04
24·76	+ 0·10	30·51	0·00	37·61	+ 0·15	50·07	0·00	54·99	— 0·05

(Über die Bedeutung von Δ siehe S. 199.)

Diesen Werten entsprechen die folgenden Temperaturgleichungen:

	Rot. $\lambda = 656{\cdot}1$.	Max.
I.	$[\alpha] = 23{\cdot}31 + 0{\cdot}0004\,(t-40) - 0{\cdot}00019\,(t-40)^2$	41
II.	$= 23{\cdot}63 + 0{\cdot}0031$ „ $- 0{\cdot}00023$ „	47
III.	$= 23{\cdot}79 + 0{\cdot}0027$ „ $- 0{\cdot}00012$ „	51
IV.	$= 24{\cdot}09 + 0{\cdot}0118$ „ $- 0{\cdot}00010$ „	99
V.	$= 24{\cdot}41 + 0{\cdot}0276$ „ $- 0{\cdot}00073$ „	59
	Gelb. $\lambda = 589{\cdot}0$.	
I.	$[\alpha] = 29{\cdot}18 - 0{\cdot}0019\,(t-40) - 0{\cdot}00013\,(t-40)^2$	33
II.	$= 29{\cdot}56 - 0{\cdot}0014$ „ $- 0{\cdot}00021$ „	37
III.	$= 29{\cdot}79 + 0{\cdot}0025$ „ $- 0{\cdot}00024$ „	45
IV.	$= 30{\cdot}01 + 0{\cdot}0101$ „ $- 0{\cdot}00014$ „	76
V.	$= 30{\cdot}17 + 0{\cdot}0210$ „ $- 0{\cdot}00027$ „	79
	Grün. $\lambda = 533{\cdot}5$.	
I.	$[\alpha] = 35{\cdot}82 - 0{\cdot}0002\,(t-40) - 0{\cdot}00010\,(t-40)^2$	39
II.	$= 36{\cdot}26 + 0{\cdot}0030$ „ $- 0{\cdot}00018$ „	48
III.	$= 36{\cdot}56 + 0{\cdot}0040$ „ $- 0{\cdot}00011$ „	58
IV.	$= 36{\cdot}85 + 0{\cdot}0111$ „ $+ 0{\cdot}00005$ „	—
V.	$= 37{\cdot}10 + 0{\cdot}0308$ „ $- 0{\cdot}00066$ „	63
	Hellblau. $\lambda = 465{\cdot}5$.	
I.	$[\alpha] = 47{\cdot}31 - 0{\cdot}0007\,(t-40) - 0{\cdot}00018\,(t-40)^2$	38
II.	$= 47{\cdot}94 + 0{\cdot}0104$ „ $- 0{\cdot}00033$ „	56
III.	$= 48{\cdot}26 + 0{\cdot}0082$ „ $- 0{\cdot}00016$ „	66
IV.	$= 48{\cdot}76 + 0{\cdot}0176$ „ $- 0{\cdot}00019$ „	86
V.	$= 49{\cdot}06 + 0{\cdot}0518$ „ $- 0{\cdot}00036$ „	112
	Dunkelblau. $\lambda = 443{\cdot}5$.	
I.	$[\alpha] = 51{\cdot}69 + 0{\cdot}0066\,(t-40) - 0{\cdot}00018\,(t-40)^2$	58
II.	$= 52{\cdot}62 + 0{\cdot}0095$ „ $- 0{\cdot}00028$ „	57
III.	$= 52{\cdot}95 + 0{\cdot}0142$ „ $- 0{\cdot}00019$ „	77
IV	$= 53{\cdot}57 + 0{\cdot}0351$ „ $- 0{\cdot}00034$ „	92
V.	$= 54{\cdot}09 + 0{\cdot}0516$ „ $- 0{\cdot}00045$ „	97

Die Differenzen zwischen den gefundenen und den aus diesen Gleichungen berechneten Werten finden sich in den Tabellen S. 198 unter Δ.

Die Gleichungen (und Tabellen) zeigen, dass die spezifische Drehung, die überall vollständig normal ist, sehr wenig mit Temperatur und Konzentration variiert. Die Temperaturgleichungen haben jedoch eine deutlich parabolische Form, und es hat dieser Fall das besondere Interesse, dass die Maximaltemperaturen (die Scheitelpunkte der Parabeln) alle sehr nahe bei den Beobachtungstemperaturen liegen, wie es die Tabelle zeigt. Trotzdem die Variationen, die zur Messung vorliegen, äusserst klein sind, haben die Messungen doch ein sehr ergiebiges Resultat ergeben, indem

diese Maximumtemperaturen eine auffallende Regelmässigkeit aufzeigen. Sie nehmen nämlich, mit einer einzigen Ausnahme, mit der Verdünnung stark zu. Es ist hiernach höchst wahrscheinlich, dass das reine Salz, dessen Drehung doch nicht mit genügender Sicherheit extrapoliert werden kann, die Maximumtemperatur beträchtlich unter der gewöhnlichen Temperatur haben wird.

Aus den Temperaturgleichungen habe ich demnächst die spezifischen Drehungen für die Temperaturen 20, 30, 40, 50 und 60° berechnet und daraus wieder die gewöhnlichen Dispersionskoëffizienten, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind. Die Koëffizienten sind auf Gelb, als die genaueste Farbe, als Einheit berechnet.

I.

t	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
20	0·795	1·226	1·619	1·764
30	0·798	1·227	1·620	1·767
40	0·799	1·228	1·622	1·771
50	0·800	1·228	1·623	1·774
60	0·800	1·231	1·625	1·780

II.

t	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
20	0·796	1·225	1·615	1·775
30	0·798	1·226	1·617	1·777
40	0·799	1·227	1·620	1·779
50	0·800	1·228	1·625	1·784
60	0·800	1·229	1·628	1·787

III.

t	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
20	0·798	1·229	1·621	1·775
30	0·799	1·229	1·619	1·774
40	0·801	1·230	1·621	1·778
50	0·800	1·230	1·623	1·782
60	0·800	1·231	1·626	1·788

IV.

t	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
20	0·800	1·231	1·623	1·773
30	0·802	1·229	1·624	1·778
40	0·803	1·227	1·624	1·782
50	0·804	1·227	1·624	1·786
60	0·805	1·228	1·626	1·790

V.

t	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
20	0·794	1·220	1·619	1·782
30	0·805	1·235	1·629	1·794
40	0·811	1·239	1·631	1·797
50	0·812	1·235	1·632	1·798
60	0·812	1·233	1·639	1·803

Man sieht, dass der Dispersionskoëffizient sehr nahe, aber doch nicht vollständig, von der Temperatur und Konzentration unabhängig ist. Mit äusserst wenigen Ausnahmen zeigt er ein deutliches Steigen durch Erwärmung und Verdünnung. Hier herrscht also ganz derselbe Zusammenhang zwischen Temperatur und Konzentration vor wie in den früheren Fällen. Ausserdem zeigt sich, dass diese Änderung, so klein sie auch ist, doch für Dunkelblau deutlich grösser als für Hell-

blau, und gegen Rot hin stets kleiner ist; wieder eine Analogie mit den stark variierenden Körpern. Es scheint somit, als ob der Unterschied zwischen den stark variierenden (anormal dispergierenden) und den schwach variierenden (normal dispergierenden) Körpern nur ein graduеller ist.

Frühere Untersuchungen. Krecke[1]) hat die Dispersion für eine einzige, wässerige Lösung bei 25° bestimmt; Th. Thomsen[2]) hat für vier wässerige Lösungen und Natriumlicht die Drehung für 15, 20 und 25° bestimmt; er fand, dass die Drehung mit der Erwärmung und Verdünnung äusserst schwach zunimmt.

Weinsäure in alkoholischer Lösung.

Der angewandte Alkohol war gewöhnlicher „absoluter Alkohol". Seine Dichte wurde bei 20° zu 0·7921 bestimmt. Er enthielt sonst 99·15 Gewichtsprozente absoluten Alkohol.

Untersucht wurden vier verschiedene Lösungen:

Lösung				
Lösung	I	enthielt	19·73	Gewichtsprozente
„	II	„	16·18	„
„	III	„	11·63	„
„	IV	„	6·45	„

Dichten $d^t/_4$.

t	I	II	III	IV
20	0·8931	0·8736	0·8480	0·8199
30	0·8844	0·8648	0·8395	0·8122
40	0·8757	0·8562	0·8308	0·8022
50	0·8667	0·8472	0·8218	0·7937

Drehungswinkel.

r		*g*		*gr*		*hb*		*db*	
t	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*
Lösung I.									
18·0	+ 0·73	18·0	+ 0·73	18·0	+ 0·54	18·0	— 0·36	18·0	— 0·84
28·4	+ 0·93	30·2	+ 1·09	29·9	+ 0·96	29·4	+ 0·32	28·9	— 0·15
41·4	+ 1·22	43·0	+ 1·40	42·9	+ 1·38	42·0	+ 0·92	42·6	+ 0·62
Lösung II.									
16·5	+ 0·48	16·0	+ 0·43	16·1	+ 0·25	16·4	— 0·49	16·3	— 0·91
28·7	+ 0·70	29·5	+ 0·74	28·3	+ 0·63	27·6	+ 0·07	27·5	— 0·30
42·1	+ 0·92	43·5	+ 1·07	43·2	+ 1·04	42·7	+ 0·65	43·1	+ 0·42

[1]) Landolt, Drehungsvermögen, S. 494.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **34**, 90.

r		g		gr		hb		db	
t	a	t	a	t	a	t	a	t	a
				Lösung III.					
14·9	+ 0·34	14·6	+ 0·28	14·6	+ 0·12	14·8	— 0·36	14·7	— 0·66
27·8	+ 0·46	28·9	+ 0·52	28·8	+ 0·43	29·2	+ 0·04	28·6	— 0·21
41·4	+ 0·62	42·0	+ 0·70	42·0	+ 0·66	41·8	+ 0·38	42·0	+ 0·23
				Lösung IV.					
14·0	+ 0·16	14·0	+ 0·12	14·0	+ 0·07	14·0	— 0·20	14·0	— 0·32
25·6	+ 0·23	29·0	+ 0·26	28·2	+ 0·27	27·3	+ 0·06	26·4	— 0·09
41·6	+ 0·31	43·2	+ 0·36	43·1	+ 0·38	42·1	+ 0·27	42·5	+ 0·20

Aus diesen Zahlen und den zu den Beobachtungstemperaturen interpolierten Dichten berechnen sich die folgenden

spezifischen Drehungen.

r	g	gr	hb	db
		Lösung I.		
+ 4·14	+ 4·14	+ 3·06	— 2·04	— 4·76
+ 5·32	+ 6·25	+ 5·50	+ 1·92	— 0·86
+ 7·07	+ 8·13	+ 8·01	+ 5·33	+ 3·60
		Lösung II.		
+ 3·39	+ 3·03	+ 1·80	— 3·46	— 6·42
+ 5·00	+ 5·28	+ 4·49	+ 0·50	— 2·14
+ 6·65	+ 7·75	+ 7·53	+ 4·70	+ 3·04
		Lösung III.		
+ 3·43	+ 2·82	+ 1·21	— 3·63	— 6·65
+ 4·70	+ 5·32	+ 4·40	+ 0·41	— 2·15
+ 6·42	+ 7·26	+ 6·84	+ 3·94	+ 2·38
		Lösung IV.		
+ 3·01	+ 2·26	+ 1·32	— 3·76	— 6·01
+ 4·38	+ 4·97	+ 5·15	+ 1·14	— 1·71
+ 6·00	+ 6·98	+ 7·37	+ 5·28	+ 3·87

Hieraus berechnen sich die folgenden Temperaturgleichungen:

Rot. $\lambda = 657{\cdot}0$.

$$\text{I.}\quad [\alpha] = +5{\cdot}51 + 0{\cdot}126\,(t-30) + 0{\cdot}0009\,(t-30)^2$$
$$\text{II.}\quad = +5{\cdot}16 + 0{\cdot}127 \quad „ \quad -0{\cdot}0004 \quad „$$
$$\text{III.}\quad = +4{\cdot}96 + 0{\cdot}116 \quad „ \quad +0{\cdot}0011 \quad „$$
$$\text{IV.}\quad = +4{\cdot}86 + 0{\cdot}105 \quad „ \quad -0{\cdot}0006 \quad „$$

Gelb. $\lambda = 589{\cdot}0$.

$$\text{I.}\quad [\alpha] = +6{\cdot}22 + 0{\cdot}161\,(t-30) - 0{\cdot}0010\,(t-30)^2$$
$$\text{II.}\quad = +5{\cdot}37 + 0{\cdot}172 \quad „ \quad +0{\cdot}0003 \quad „$$
$$\text{III.}\quad = +5{\cdot}50 + 0{\cdot}159 \quad „ \quad -0{\cdot}0010 \quad „$$
$$\text{IV.}\quad = +5{\cdot}12 + 0{\cdot}159 \quad „ \quad -0{\cdot}0013 \quad „$$

Grün. $\lambda = 533{\cdot}0$.

I.	$[\alpha]$	$= +5{\cdot}52 + 0{\cdot}199\,(t-30) - 0{\cdot}0005\,(t-30)^2$
II.		$= +4{\cdot}85 + 0{\cdot}211$ „ $- 0{\cdot}0006$ „
III.		$= +4{\cdot}64 + 0{\cdot}201$ „ $- 0{\cdot}0015$ „
IV.		$= +5{\cdot}51 + 0{\cdot}197$ „ $- 0{\cdot}0041$ „

Hellblau. $\lambda = 470{\cdot}0$.

I.	$[\alpha]$	$= +2{\cdot}10 + 0{\cdot}307\,(t-30) - 0{\cdot}0032\,(t-30)^2$
II.		$= +1{\cdot}26 + 0{\cdot}308$ „ $- 0{\cdot}0029$ „
III.		$= +0{\cdot}63 + 0{\cdot}280$ „ „
IV.		$= +2{\cdot}00 + 0{\cdot}307$ „ $- 0{\cdot}0033$ „

Dunkelblau. $\lambda = 444{\cdot}5$.

I.	$[\alpha]$	$= -0{\cdot}50 + 0{\cdot}341\,(t-30) - 0{\cdot}0013\,(t-30)^2$
II.		$= -1{\cdot}24 + 0{\cdot}351$ „ $- 0{\cdot}0019$ „
III.		$= -1{\cdot}69 + 0{\cdot}333$ „ $+ 0{\cdot}0005$ „
IV.		$= -0{\cdot}46 + 0{\cdot}347$ „ —

Man sieht, dass die untersuchten Lösungen alle anormale Dispersion besitzen. Die spezifische Drehung nimmt durch Erwärmung zu und durch Verdünnung schwach ab. Hier ist somit nicht mehr dasselbe Verhältnis zwischen Temperatur und Konzentration, wie bei den früher besprochenen Körpern. Sowohl Drehung wie Dispersion sind von denjenigen der entsprechenden wässerigen Lösungen ganz verschieden. Vergleicht man sodann die alkoholischen Lösungen I, II und III, deren Konzentrationen zwischen denen der wässerigen Lösungen IV und V liegen, mit diesen letzteren, so erhält man die folgenden Verschiedenheiten:

1. Die wässerigen Lösungen besitzen weit grössere Drehungswerte als die alkoholischen. Es gilt dies natürlich nur innerhalb dieser besonderen Konzentrationsgrenzen, da die Drehungen der wässerigen Lösungen ja stark, diejenigen der alkoholischen Lösungen dagegen schwach mit der Konzentration variieren.

2. Die wässerigen Lösungen haben Dispersionsmaxima bei Hellblau-dunkelblau, die alkoholischen bei Rotgelb.

3. Die Drehungen der wässerigen Lösungen nehmen stark ab, wenn die Konzentration steigt; diejenigen der alkoholischen Lösungen nehmen mit der Konzentration schwach zu.

Die Unterschiede sind somit beträchtlich. Sie werden durch die Figg. 4 und 5 veranschaulicht, von welchen die erste die Dispersion der wässerigen Lösung Nr. IV (aus den Gleichungen S. 186—187 berechnet), die letztere die Dispersion der alkoholischen Lösung Nr. I (aus den Gleichungen S. 202—203 berechnet) darstellt.

Die Dispersionskurven der alkoholischen Lösung (Fig. 5) sind denjenigen der reinen Weinsäure (Fig. 2) sehr ähnlich, was zeigt, dass die Dispersion der Weinsäure sich weit weniger in alkoholischer als in wässeriger Lösung ändert.

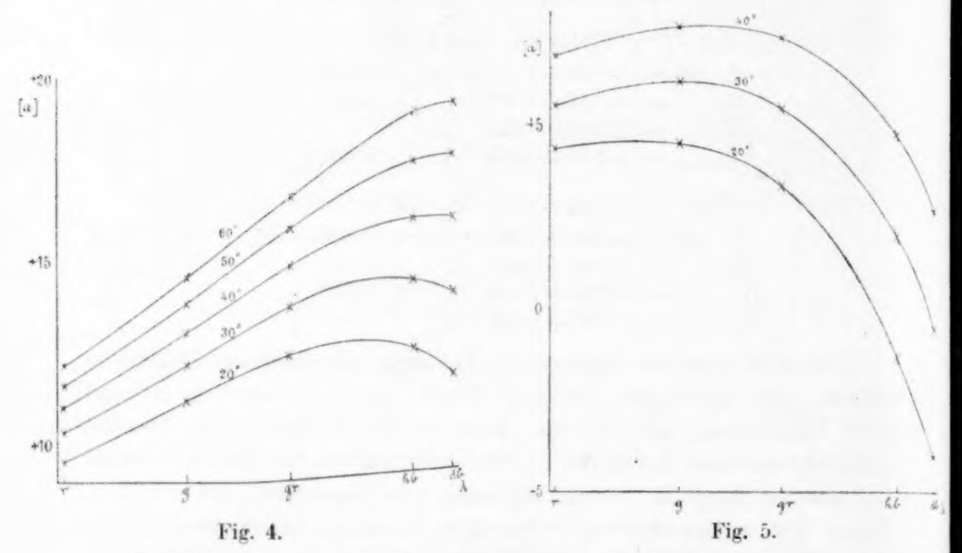


Fig. 4. Fig. 5.

Es hat hier ein besonderes Interesse, einen Blick auf die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Abhängigkeit der Dispersion von dem Lösungsmittel zu werfen. Gennari[1]) hat Nikotin, in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol gelöst, untersucht; Nasini und Gennari[2]) Äpfelsäure in Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und Aceton; Nasini[3]) Santonin und Santonid in Chloroform und Äthylalkohol, Seyffart[4]) Rohrzucker in Wasser und Äthylalkohol; Walden[5]) Äpfelsäure in vierzehn verschiedenen organischen Flüssigkeiten gelöst.

Es zeigt sich dann, dass die untersuchten Körper auch hier in zwei Gruppen geteilt werden können, und zwar nach ganz demselben Prinzip, welches für das Verhalten zu Temperatur und Konzentration Anwendung fand (S. 195—196). Die eine Gruppe umfasst Nikotin, Santonin, Santonid und Rohrzucker, also alle normal dispergierenden Körper. Die Dispersionen dieser Körper sind, wie die Untersuchungen zeigen, prak-

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 130 (1896). [2]) Diese Zeitschr. **19**, 117 (1896).
[3]) Atti d. R. Accad. dei Lincei (3) **13**, 142.
[4]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1889, S. 42.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2849.

tisch von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. Dagegen ist die Dispersion der anormal dispergierenden Äpfelsäure und, nach meinen Bestimmungen, auch diejenige der anormal dispergierenden Weinsäure sehr verschieden, je nach dem angewandten Lösungsmittel.

Wie man sieht, ist es das Gesetz von dem Zusammenhang der Variationsgrösse mit dem Dispersionscharakter, das auch hier auftritt. Die „vollständige Unabhängigkeit" von dem Charakter des Lösungsmittels, welche die Dispersion der „normalen" Körper aufzeigen sollte, darf wohl als eine experimentell begründete Annäherung an die wirklich vorliegende, aber äusserst schwache Variation aufgefasst werden (vgl. weinsaures Kalinatron).

IV. Die Dispersion.

Der Dispersionskoëffizient.

Es ist bisher nur von Dispersion im allgemeinen die Rede gewesen, ohne irgend welche nähere Definition des Begriffes zu geben. Um eine genaue Untersuchung der Dispersion unter verschiedenen Umständen durchführen zu können, ist eine solche Definition natürlich unbedingt notwendig. Bisher hat man meistens die Dispersion durch den sogenannten „Dispersionskoëffizienten" gemessen, d. h. den Quotienten der spezifischen Drehungen für verschiedene Farben, in der Regel auf eine bestimmte Farbe als Einheit berechnet. Mir scheint es, als ob dieser Begriff gar nicht zweckentsprechend ist, ja, dass er sogar in manchen Fällen ein vollständig falsches Bild der Dispersion giebt. Um diese Behauptung zu begründen, werde ich kurz die Verhältnisse in dem Falle interpretieren, dass die Dispersionskurven von positiven bis zu negativen Drehungen gehen (wie z. B. Dimethyltartrat bei 50, 60 und 70°) oder umgekehrt, wie in Fig. 6, die einen entsprechenden Fall vorstellt.

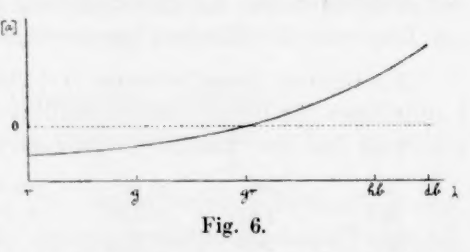


Fig. 6.

Die Dispersion ist, wie die Figur lehrt, in jeder Hinsicht normal; nichtsdestoweniger erhält man, je nach der Farbe, von welcher man ausgeht, fünf ganz verschiedene Bilder der Dispersion. Die graphische Darstellung dieses Verhältnisses findet sich in Fig. 7, wo die Abscissen die Farben und die Ordinaten den zugehörigen Dispersionskoëffizienten darstellen.

Mit Rot als Einheit (Linie 1) ist der Dispersionskoëffizient zuerst positiv, von 1—0 abnehmend, darauf negativ, numerisch steigend.

Mit Gelb als Einheit (Linie 2) ist der Dispersionskoëffizient zuerst positiv, > 1, abnehmend bis Null, endlich negativ, stark numerisch steigend.

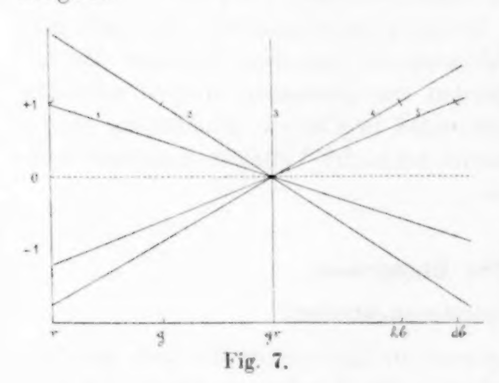


Fig. 7.

Mit Grün als Einheit (Linie 3) ist der Dispersionskoëffizient überall unendlich, mit Ausnahme von Grün, wo er unbestimmt wird.

Mit Hellblau als Einheit (Linie 4) ist der Dispersionskoëffizient zuerst negativ, bis Null steigend, darauf positiv, wachsend.

Mit Dunkelblau als Einheit (Linie 5) ist der Dispersionskoëffizient zuerst negativ, bis Null steigend, darauf positiv, wachsend.

Selbst wenn man nun, auf diese Verhältnisse Rücksicht nehmend, immer eine bestimmte Farbe als Einheit wählen wollte (in der Praxis braucht man fast immer Rot), so genügt dies doch nicht. Teils könnte es geschehen, dass die Drehung für die betreffende Grundfarbe gerade Null wäre; teils kann es vorkommen, dass eine ganz geringe Änderung der Temperatur eine unverhältnismässig grosse Änderung in der Grösse der Dispersionskoëffizienten hervorbringen kann.

Als Beispiel dieser letzteren Verhältnisse werde ich die Dispersionskoëffizienten für Dimethyltartrat anführen, auf Dunkelblau als Einheit berechnet (aus der Tabelle S. 176 berechnet).

t	$r : db$	$g : db$	$gr : db$	$hb : db$	$db : db$
50°	— 1·46	— 1·45	— 1·14	+ 0·02	1
60°	— 2·69	— 2·73	— 2·33	— 0·54	1
70°	— 7·53	— 7·82	— 7·02	— 2·71	1
80°	+ 16·74	+ 17·74	+ 16·48	+ 8·10	1
90°	+ 4·65	+ 5·03	+ 4·76	+ 2·70	1

Sowohl Fig. 1 wie die Tabelle S. 176 zeigen, dass die Änderung der Dispersion selbst mit der Temperatur ganz gleichförmig ist. Sowohl die obenstehende Tabelle als ihre graphische Darstellung in Fig. 8 (wo die Ordinaten die Dispersionskoëffizienten, die Abscissen die zugehörigen Farben vorstellen) lassen dagegen einen ganz anderen Thatbestand erkennen. Hier sind die Sprünge durch eine Temperaturänderung von

20° ganz ungleichmässig, und in einem Fall (70—80°) ist der Sprung unverhältnismässig gross.

Diese Darstellung zeigt mit genügender Deutlichkeit, dass der Dispersionskoëffizient sich in manchen Fällen gar nicht als exakter Ausdruck für die Dispersion eignet, indem er ein vollständig falsches Bild ihres Verlaufs giebt.

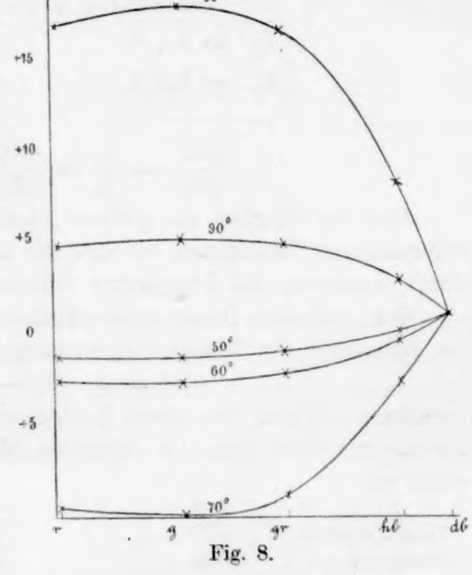


Fig. 8.

Nichtsdestoweniger leistet der Dispersionskoëffizient oftmals ausgezeichnete Dienste. Ich werde hier auf die praktisch wichtige Relation zwischen Quarz und Rohrzucker hinweisen, die bei der Anwendung des Dispersionskoëffizienten sehr nahe dieselbe Dispersion zeigen. Dass dies wirklich so ist, sieht man ja zur Genüge aus dem Umstande, dass Quarzkeile zur Kompensation von Rohrzuckerlösungen für alle Farben gebraucht werden können.

Es handelt sich also nur darum, den Begriff des Dispersionskoëffizienten auf solche Weise umzubilden, dass er in allen Fällen brauchbar wird.

Der „rationelle Dispersionskoëffizient".

Zur Ausführung einer solchen Umbildung liefern meine Beobachtungen das nötige Material.

In dieser Hinsicht rechne ich die Grösse der spezifischen Drehung nicht, wie gewöhnlich, von Null, sondern von der Maximaldrehung aus, also von dem Scheitelpunkt a der Parabel:

$$[\alpha] = a - b(t - 149)^2.$$

Die dadurch bestimmte Drehungsgrösse:

$$a - [\alpha] = b(t - 149)^2 = [A]$$

nenne ich die „rationelle, spezifische Drehung".

Diese Berechnungsweise zeigt nun verschiedene Vorteile der üblichen gegenüber.

Rechnet man die Temperatur von der Maximaltemperatur (149°) als Nullpunkt aus, so wird die „rationelle Drehung" proportional

dem Quadrat der „rationellen Temperatur", τ:

$$[A] = b\tau^2.$$

Wenn man nun aus den „rationellen Drehungen" für verschiedene Farben, aber bei einer bestimmten Temperatur, die Dispersionskoëffizienten bildet, so werden diese „rationellen Dispersionskoëffizienten" von der Temperatur ganz unabhängig.

$$[A]_r' = b_r\tau_1^2, \qquad [A]_r'' = b_r\tau_2^2,$$
$$[A]_g' = b_g\tau_1^2, \qquad [A]_g'' = b_g\tau_2^2.$$

. . . .

$$\frac{[A]_r'}{[A]_g'} = \frac{b_r}{b_g} = \frac{[A]_r''}{[A]_g''} \cdots\cdots$$

Dies ist offenbar ein grosser Vorteil gegen die grossen und unregelmässigen Variationen, welchen die üblichen Dispersionskoëffizienten durch Änderung der Temperatur unterliegen.

Der „rationelle Dispersionskoëffizient" wird also einfach als Quotient der Grössen b der Temperaturgleichungen:

$$[a] = a - b(t - 149)^2$$

berechnet. Wenn man diese Berechnung für die Gleichungen S. 181 durchführt, erhält man die folgenden Werte, wo Gelb als Einheit gewählt ist.

	$r:g$	$g:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
Dimethyltartrat	0·75	1	1·31	1·89	2·26
Diäthyltartrat	0·75	1	1·29	1·85	2·11
Dipropyltartrat	0·78	1	1·29	1·83	2·19

Es scheint somit, als ob der „rationelle Dispersionskoëffizient" konstant ist in der homologen Reihe.

Eine Berechnung der „rationellen Dispersionskoëffizienten", wie sie hier durchgeführt worden ist, wird doch nur in seltenen Fällen möglich sein. Teils, und dies ist vorläufig der häufigere Fall, sind die gemessenen Variationen in der Drehung so kleine, und die Beobachtungsfehler relativ so grosse, dass die notwendigen Extrapolationen nicht ausgeführt werden können. Die Variationen durch Temperaturänderung sind sogar häufig so klein, dass diejenige Änderung der Dispersion, die sicher immer stattfindet, wenn die Temperatur sich ändert (vgl. weinsaures Kalinatron), vorläufig gar nicht nachgewiesen werden kann. Es wird hierdurch erklärt, dass der gewöhnliche Dispersionskoëffizient oft ausgezeichnete Dienste leistet.

Teils, und dies gilt namentlich, wenn verdünnte Lösungen zur Untersuchung vorliegen, sind die Drehungswerte des reinen, aktiven Stoffes schon mit so vielen Extrapolationen belastet, dass eine weitere

Extrapolation bis zu einer Maximum- (oder Minimum-)temperatur schwer ausführbar ist.

Glücklicherweise geben die oben angeführten Formeln eine Möglichkeit für die Berechnung des „rationellen Dispersionskoëffizienten“ auch in solchen Fällen.

Betrachten wir zwei verschiedene Farben und zwei verschiedene Temperaturen, also:

$$[\alpha]_1 = a_1 - b_1(t_1 - T)^2, \qquad [\alpha]_3 = a_2 - b_2(t_1 - T)^2,$$
$$[\alpha]_2 = a_1 - b_1(t_2 - T)^2, \qquad [\alpha]_4 = a_2 - b_2(t_2 - T)^2,$$

so erhält man:

$$[\alpha]_1 - [\alpha]_2 = b_1[(t_2 - T)^2 - (t_1 - T)^2],$$
$$[\alpha]_3 - [\alpha]_4 = b_2[(t_2 - T)^2 - (t_1 - T)^2],$$

woraus weiter:

$$\frac{[\alpha]_1 - [\alpha]_2}{[\alpha]_3 - [\alpha]_4} = \frac{b_1}{b_2}.$$

Der „rationelle Dispersionskoëffizient ($b_1 : b_2$) ist also gleich dem Quotient aus den Differenzen der spezifischen Drehungen für zwei verschiedene Temperaturen (unter der Voraussetzung, dass die Maximaltemperaturen wirklich für alle Farben gleich sind).

Beispielsweise sind die spezifischen Drehungen für Dimethyltartrat bei:

50°	+ 4·14	+ 4·11	+ 3·23	— 0·05	— 2·83
60°	+ 4·545	+ 4·61	+ 3·94	+ 0·91	— 1·69
und die Diff.	— 0·405	— 0·50	— 0·71	— 0·96	— 1·14

Daraus ergeben sich die Quotienten:

	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
	0·81	1·42	1·92	2·28
während	0·75	1·31	1·89	2·26

die früher berechneten „rationellen Dispersionskoëffizienten“ sind.

Auf diese Weise können nun die „rationellen Dispersionskoëffizienten“ für Weinsäure und Äpfelsäure berechnet werden. Das nötige Material findet sich in den Tabellen S. 187 und 194. Verfährt man, wie oben dargestellt, so erhält man die folgenden „rationellen Dispersionskoëffizienten“ für:

Weinsäure.

Berechnet aus	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
20—30°	0·65	1·07	1·57	1·77
30—40°	0·64	1·07	1·59	1·76
40—50°	0·64	1·08	1·61	1·75
50—60°	0·63	1·08	1·63	1·74
	0·640	1·075	1·600	1·755

Äpfelsäure.

Berechnet aus	$r:g$	$gr:g$	$hb:g$	$db:g$
20—30°	0·75	1·17	1·70	1·90
30—40°	0·76	1·17	1·65	1·91
40—50°	0·78	1·17	1·60	1·92
50—60°	0·79	1·16	1·55	1·93
	0·770	1·170	1·625	1·915

In beiden Fällen sind die Quotienten, wie die Tabellen zeigen, von der Temperatur ganz unabhängig.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die drei niedrigen normalen, weinsauren Ester haben bei den untersuchten Temperaturen anormale Dispersion.

2. Die spezifischen Drehungen dieser Ester variieren mit der Temperatur nach der Gleichung:

$$[\alpha] = a - b(t - 149)^2.$$

3. Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von Wellenlänge und Temperatur wird dargestellt durch die Dispersionsformel:

$$[\alpha] = \frac{c - d\lambda}{\lambda - e}\left[\frac{f\lambda - g}{\lambda - h} - (t - 149)^2\right].$$

4. Weinsäure und Äpfelsäure haben im reinen Zustande und bei niederen Temperaturen normale Dispersion, welche durch Erwärmung oder Verdünnung anormal wird, um schliesslich wieder normal zu werden.

5. Die weinsauren Ester, Weinsäure und Äpfelsäure werden vorläufig in eine Gruppe geordnet, welche durch anormale Dispersion und grosse Änderungen in Dispersion und Drehung mit Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel charakterisiert ist.

6. Weinsaures Kalinatron ist der Repräsentant für eine andere und weit grössere Gruppe von aktiven Körpern, deren Dispersion normal ist und nur wenig mit Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel variiert.

7. Aus den Temperaturgleichungen der weinsauren Ester wird der Begriff „rationelle, spezifische Drehung", $[A]$, abgeleitet; sie wird von der Drehung bei der „rationellen Temperatur" τ (die Maximaltemperatur, 149°) aus gerechnet.

8. Die „rationelle Drehung" ist proportional dem Quadrat der „rationellen Temperatur": $[A] = b\tau^2$.

9. Aus der „rationellen Drehung" wird wie gewöhnlich der Begriff des „rationellen Dispersionskoëffizienten" abgeleitet.

10. Der „rationelle Dispersionskoëffizient“ ist von der Temperatur unabhängig. Es wird dies für die weinsauren Ester, Weinsäure und Äpfelsäure nachgewiesen, in den beiden letzten Fällen mit Hilfe einer einfacheren Berechnungsweise des Koëffizienten.

11. Der „rationelle Dispersionskoëffizient“ ist in der homologen Reihe von Estern anscheinend konstant.

Beim Abschluss dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren Dr. J. Thomsen und Dr. Thiele meinen aufrichtigen Dank zu sagen für das Interesse und die wirksame Unterstützung, die mir bei der Ausführung und Bearbeitung der Untersuchung zu Teil geworden ist.

Kopenhagen, Chem. Universitätslaboratorium, im April 1902.

Zur Thermodynamik und Dissociationstheorie binärer Elektrolyte.

Von

Max Planck.

Durch die neueren exakten Messungen, welche H. Jahn[1]) zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten binärer Elektrolyte ausgeführt hat, sind eine Reihe von Fragen, die für die Thermodynamik wie für die elektrolytische Dissociationstheorie gleich fundamentale Bedeutung besitzen, wieder mehr in den Vordergrund des Interesses gerückt worden. In einer lebhaften Diskussion, welche sich namentlich in dieser Zeitschrift an die Deutung jener Messungen knüpfte, wurde der Zusammenhang zwischen Dissociationsgrad, elektrischem Leitungsvermögen, osmotischem Druck, elektromotorischer Kraft eines Konzentrationselements, Dampfspannung und Gefrierpunktserniedrigung von verschiedenen Gesichtspunkten aus erörtert[2]), und wenn auch eine definitive Entscheidung aller aufgeworfenen Fragen zur Zeit noch aussteht — denn hierfür sind weitere Messungen erforderlich —, so sind dadurch die anfänglich vielfach auseinandergehenden Meinungen doch wenigstens zum Teil geklärt und manche Missverständnisse berichtigt worden.

Nichtsdestoweniger scheint es mir, als ob die gegenwärtige Lage des ganzen Problems aus jener Diskussion noch nicht in allen Punkten mit derjenigen Deutlichkeit hervorgeht, welche dem heutigen Stande unserer theoretischen Kenntnisse entspricht. Vor allem vermisst man eine scharfe Trennung dessen, was sich vom Standpunkt der reinen Thermodynamik aus, d. h. unter alleiniger Benutzung der beiden Hauptsätze, bezüglich der genannten Vorgänge folgern lässt, und dessen, was die Dissociationstheorie zu diesen Folgerungen noch hinzugefügt hat. Nur Henry

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

[2]) Vergl. u. a. H. Jahn, Diese Zeitschrift **35**, 1 (1900); **36**, 453 (1901); **37**, 490 (1901); **38**, 125 (1901). — Sv. Arrhenius, Diese Zeitschr. **36**, 28 (1901); **37**, 315 (1901). — W. Nernst, Diese Zeitschr. **36**, 596 (1901); **38**, 487 (1901). — Henry J. S. Sand, Diese Zeitschr. **36**, 499 (1901).

J. S. Sand geht in seiner gründlichen thermodynamischen Studie etwas auf diese Frage ein, aber doch schliesslich nur auf eine Seite derselben; die übrigen genannten Autoren stellen sich alle von vornherein auf den Boden der Dissociationstheorie und gründen auf ihn ihre Schlüsse.

Nun muss aber gerade bei einer Frage, die, wie die hier vorliegende, die Dissociationstheorie direkt an der Wurzel fasst, eine möglichst durchsichtige Trennung dieser Theorie von der reinen Thermodynamik von prinzipieller Wichtigkeit erscheinen. Denn es liegt sonst, wie schon wiederholt zu beobachten war, die Gefahr vor, dass ein Satz, den man mit Benutzung der Dissociationstheorie aufgefunden hat, und der durch die Erfahrung vollständig bestätigt wird, wie z. B. der Zusammenhang der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette mit der Gefrierpunktserniedrigung oder dem osmotischen Druck, nun als ein Beweis oder wenigstens als eine Stütze für die Dissociationstheorie aufgefasst wird, während er doch vielleicht thatsächlich nichts anderes darstellt als eine Folgerung der reinen Thermodynamik. Andererseits wiederum wird man eine auf dem gleichen Wege aufgefundene physikalische Beziehung, die durch die Erfahrung noch nicht hinreichend gestützt erscheint, dennoch als zuverlässig richtig betrachten, sobald man weiss, dass sie sich auch unabhängig von der Dissociationstheorie ableiten lässt.

Die hier geschilderte Lücke habe ich in den nachfolgenden Ausführungen zu ergänzen gesucht. Dass dabei keine prinzipiell neuen Beziehungen gewonnen werden, liegt in der Natur der Sache; dass aber eine solche Zusammenstellung sicher nicht überflüssig ist, ersehe ich aus einer gelegentlichen Bemerkung von W. Nernst[1]), in welcher ein Zweifel darüber ausgedrückt wird, ob eine völlig exakte Behandlung der Frage nach dem Zusammenhang des Dampfdrucks mit dem osmotischen Druck für Lösungen von ganz beliebiger Konzentration überhaupt vorliegt.

Der Inhalt des Aufsatzes zerfällt in drei Teile. Im ersten wird eine Reihe von Sätzen zusammengestellt, welche sich aus der reinen Thermodynamik, unabhängig von jeder Molekulartheorie, ableiten lassen, und welche für jede beliebige Konzentration und ohne Rücksicht auf molekulare Vorgänge, wie z. B. Dissociation, Association, Hydratbildung, Gültigkeit besitzen. Der zweite Teil enthält die nämlichen Sätze, verknüpft mit den weitergehenden Folgerungen der elektrolytischen Dissociationstheorie, und der dritte eine Besprechung der Methode, den

---

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 600 (1901).

Dissociationsgrad eines Elektrolyten aus der elektrischen Leitfähigkeit zu berechnen, bezüglich deren ich mich den von H. Jahn, W. Nernst u. a. geäusserten prinzipiellen Bedenken anschliessen zu müssen glaube.

I. Sätze, welche unabhängig von jeder Molekulartheorie für jede Konzentration gelten.

Wir denken uns, um die Ideen zu fixieren, eine wässerige Lösung eines binären Elektrolyten, von der absoluten Temperatur T und unter dem hydrostatischen Druck p, welche in 1 g Wasser c g des Elektrolyten gelöst enthält. Die Quantität der Lösung sei so gross gewählt, dass die Hinzufügung oder die Entziehung von 1 g Wasser die Konzentration der Lösung nicht merklich ändert. Ausserdem denken wir uns eine zweite Lösung desselben Elektrolyten von der Konzentration $c + dc$, wobei dc eine positive, als unendlich klein zu betrachtende Zahl darstellen möge, während dagegen c beliebig gross sein kann.

Wenn die beiden Lösungen mit identischen, aus der Substanz des Kations bestehenden, aber nicht direkt chemisch angreifbaren Elektroden versehen und miteinander in Berührung gebracht werden, so bilden sie ein Konzentrationselement von der elektromotorischen Kraft dE, wobei sich die Elektrode der zweiten, konzentrierteren Lösung positiv ladet gegen die andere Elektrode. Ferner besitzt die zweite Lösung eine um dp kleinere Dampfspannung, einen um dT tieferen Gefrierpunkt und einen um dP grösseren osmotischen Druck als die erste, verdünntere Lösung.

Zwischen diesen Grössen liefert nun die reine Thermodynamik, in Verbindung mit dem Faradayschen elektrolytischen Grundgesetz, falls man von Oberflächenwirkungen, von der Gravitation, vom magnetischen Erdfeld und von anderen sekundären Einflüssen absieht, die ganz allgemeinen und völlig genauen Beziehungen:

$$\frac{\eta c . dE}{(1-n)T} = \frac{s . dp}{T} = \frac{r . dT}{T^2} = \frac{s' . dP}{T}$$
$$= \varphi . dc.$$

Hierbei bedeutet η die Elektrizitätsmenge, welche durch eine Lösung gehen muss, damit 1 g des Elektrolyten zersetzt wird, n ist die Hittorf-G. Wiedemannsche Überführungszahl des Kations bei der Konzentration c. Die positiven Grössen s, r und s' beziehen sich auf Vorgänge, die erfolgen, wenn 1 g Wasser bei konstant gehaltener Temperatur und konstant gehaltenem Druck unendlich langsam aus der Lösung von der Konzentration c austritt, bez. in sie eintritt. Es ist nämlich s die

Volumvermehrung, welche im Ganzen entsteht, wenn 1 g Wasser verdampft, r die mechanisch gemessene Wärme, welche frei wird, wenn 1 g Wasser gefriert, und s' die Volumvermehrung, welche die Lösung erfährt, wenn sie mit 1 g Wasser verdünnt wird. (Wenn r nicht die Gefrierwärme, sondern die Verdampfungswärme bedeutet, so bezeichnet dT die Differenz der Siedepunkte beider Lösungen.) Die positive Grösse φ ist unmittelbar verwandt mit dem thermodynamischen Potential der Lösung, sie hängt im allgemeinen ab von der Konzentration c, der Temperatur T und dem Druck p; in welcher Weise aber, das lässt sich auf Grund der reinen Thermodynamik nicht von vornherein ableiten; hierüber giebt erst die van't Hoffsche Molekulartheorie in Verbindung mit der Arrheniusschen Dissociationstheorie näheren Aufschluss.

Was den Beweis der angeführten Gleichungen anbetrifft, so findet sich derselbe für die erste Gleichung in der Abhandlung von Helmholtz[1]): „Über galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede", durchgeführt; bezüglich der übrigen Gleichungen kann ich auf meine „Vorlesungen über Thermodynamik" verweisen[2]).

Bei der Anwendung der für den osmotischen Druck P gegebenen Beziehung ist zu beachten, dass der osmotische Druck einer Lösung, d. h. die hydrostatische Druckdifferenz zwischen reinem Wasser und der davon durch eine semipermeable Wand getrennten Lösung, ausser von der Konzentration c der Lösung und von der Temperatur T auch abhängig ist von dem hydrostatischen Druck, unter welchem die Lösung, bez. das angrenzende reine Wasser steht, also, wenn z. B. das reine Wasser an freie Luft grenzt, vom Barometerstand. Daher ist auch der osmotische Druck einer Lösung ein anderer, wenn sie an freier Luft steht, als wenn sie durch eine semipermeable Wand gegen Wasser, das an freier Luft steht, abgeschlossen ist. Die obige Differenz dP ist so zu verstehen, dass das an die beiden Lösungen grenzende reine Wasser unter demselben Druck steht. Ganz allgemein verhält sich die Änderung des osmotischen Druckes zur Änderung des hydrostatischen Druckes einer Lösung wie die bei Verdünnung mit 1 g Wasser im Ganzen eintretende Volumkontraktion zum Volum von 1 g reinem Wasser. Wenn also die Lösung bei weiterer Verdünnung eine positive Volum-

---

[1]) Wied. Ann. **3**, 201 (1878); Ostwalds Klassiker Nr. **124**. Dort ist der reziproke Wert des Produktes ηc, nämlich die Wassermenge, welche ein elektrochemisches g-Äquivalent des Elektrolyten gelöst enthält, mit q bezeichnet.

[2]) Leipzig 1897: Gleichung (175) und Gleichung (189). Um die Grössen dp, dT, r und s' positiv zu machen, sind sie hier mit entgegengesetzten Vorzeichen definiert.

kontraktion zeigt, so wächst der osmotische Druck mit steigendem äusseren Druck, und umgekehrt.

Ich führe diesen Satz an nicht nur als ein Beispiel dafür, dass die Theorie des osmotischen Druckes auch vom Standpunkt der reinen Thermodynamik aus, abgesehen von jeder Molekulartheorie, gewisse vollkommen streng gültige Beziehungen erkennen lässt, sondern auch deshalb, weil die Meinung vorzukommen scheint, als ob der osmotische Druck vom äusseren Druck wesentlich unabhängig sei oder höchstens sekundär durch die Kompressibilität der Lösung beeinflusst würde. Die Abhängigkeit des osmotischen Druckes vom äusseren Druck hat, wie man sieht, mit der Kompressibilität der Lösung garnichts zu thun, sondern nur mit dem Umstand, dass die Lösung bei weiterer Verdünnung Volumkontraktion zeigt. Erst wenn und insoweit diese Volumkontraktion fortfällt, wird der osmotische Druck vom äusseren Druck unabhängig. Messungen darüber sind mir bisher nicht bekannt geworden, obwohl der Einfluss des Barometerstandes in manchen Fällen vielleicht nicht unschwer nachzuweisen wäre.

Wenn nun die angeführten Beziehungen lauter allgemein gültige Konsequenzen der reinen Thermodynamik vorstellen, so ist es vielleicht nicht minder wichtig, auch auf der anderen Seite zu betonen, dass diese Beziehungen, und diejenigen, welche aus ihnen durch Integration oder durch sonstige rein mathematische Operationen abgeleitet werden können, auch alles enthalten, was aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik allein über den Zusammenhang zwischen den entsprechenden Vorgängen gefolgert werden kann. Man findet nämlich merkwürdigerweise noch gegenwärtig nicht selten kostbare Zeit und Mühe darauf verwendet, durch Ersinnung neuer verwickelter Kreisprozesse dem zweiten Hauptsatze neue allgemein gültige Beziehungen abzugewinnen, obwohl es doch von vornherein nicht schwierig sein dürfte, einzusehen, dass auch durch die künstlichsten Betrachtungen aus diesem Satz nicht mehr herausgeholt werden kann, als eben überhaupt darin steckt[1]).

Wir wollen nun, um zum Inhalt des nächsten Teiles hinüberzuleiten, an den obigen Gleichungen noch eine kleine formelle Änderung vor-

[1]) Hierher rechne ich auch die scharfsinnigen Betrachtungen von G. N. Lewis (Diese Zeitschr. **38**, 205. 1901), durch welche u. a. versucht wird, den Begriff des Druckes, der auf einer Flüssigkeit lastet, allgemeiner zu fassen. Alle dort gefundenen Resultate einschliesslich der Grenzen ihrer Gültigkeit lassen sich viel einfacher und übersichtlicher aus den allgemeinen Gleichungen deduzieren, welche in der Thermodynamik für diesen und ähnliche Zwecke längst bereit gestellt sind.

nehmen, indem wir die Zusammensetzung einer Lösung nicht durch das Verhältnis c der in ihr enthaltenen Gewichtsmengen von Elektrolyt und Wasser, sondern durch das Verhältnis C der entsprechenden Molekülzahlen, d. h. durch die „molekularen" Konzentrationen, ausdrücken. Bezeichnen also m_0 und m die Molekulargewichte des Wassers und des Elektrolyten, und zwar beide für das normale einfache Molekül, so ist:

$$C = \frac{m_0}{m} c,$$

und wenn man ebenso die Volumänderung v, die Wärmetönung q und die elektrische Ladung ε, statt auf die Gewichtseinheit, auf das Molekulargewicht bezieht, so ist:

$$v = m_0 s, \qquad q = m_0 r, \qquad \varepsilon = m\eta,$$

und die obigen Gleichungen gehen über in:

$$\frac{\varepsilon C . dE}{(1-n)T} = \frac{v . dp}{T} = \frac{q . dT}{T^2} = \frac{v' . dP}{T}$$
$$= m\varphi . dC.$$

II. Sätze, welche der elektrolytischen Dissociationstheorie eigentümlich sind.

Zu den vorigen Beziehungen, welche für beliebige Lösungen, unabhängig von dem Molekularzustand des Lösungsmittels und des Gelösten, gelten, hat die Dissociationstheorie neue hinzugefügt, welche im Grunde darauf hinauskommen, dass die in dem letzten Ausdruck auftretende positive Grösse φ direkt aus der Konzentration der Lösung berechnet werden kann, wodurch dann alle oben besprochene Vorgänge: die elektromotorische Kraft, die Dampfspannung, die Siedepunktserhöhung, die Gefrierpunktserniedrigung und der osmotische Druck ebenfalls unmittelbar auf die Konzentration zurückgeführt erscheinen. Allerdings gelten die Sätze der Dissociationstheorie zunächst nur für Lösungen im Zustande idealer Verdünnung, die wir daher zuerst ins Auge fassen wollen.

Wie verdünnt eine Lösung anzunehmen ist, damit sie den Bedingungen der idealen Verdünnung Genüge leistet, kann man ebensowenig allgemein sagen, wie es auch unmöglich ist, ganz allgemein die Dichte anzugeben, welche ein Gas höchstens haben darf, damit es sich im idealen Gaszustand befindet. Nur so viel wird sich von vornherein behaupten lassen, dass, wie alle Gase, so auch alle Lösungen mit zunehmender Verdünnung in den idealen Zustand übergehen werden.

Eine allgemein brauchbare Definition des Zustandes der idealen

Verdünnung gewährt der folgende Satz: Eine Lösung hat dann den Zustand der idealen Verdünnung erreicht, wenn die Wirkungen, welche die gelösten Moleküle, einschliesslich der Ionen, aufeinander ausüben, verschwindend klein geworden sind gegenüber den Wirkungen, welche sie von den Molekülen des Lösungsmittels erleiden. Eine unmittelbare Folge dieser Bedingung ist nämlich, dass das Volum und die Energie der Lösung linear von den Konzentrationen der gelösten Moleküle abhängen, und dass sich aus dieser linearen Abhängigkeit alle für den idealen Verdünnungszustand gültigen Gesetze herleiten lassen, habe ich schon vor Jahren gezeigt[1]).

Nehmen wir nun für die betrachtete Lösung von der durch Analyse gemessenen molekularen Konzentration C den Zustand der idealen Verdünnung als erreicht an, so gilt die Beziehung:

$$m\varphi \,.\, dC = R \,.\, dC'.$$

Hier ist R die sogenannte absolute Gaskonstante, und C' ist die Summe der Konzentrationen aller gelösten Molekülarten, falls jedes Ion als besonderes Molekül gerechnet wird. Der Quotient $C' : C$ ist der van't Hoffsche isotonische Koëffizient i, für schwachdissociierte Elektrolyte nahezu $= 1$, für starkdissociierte binäre Elektrolyte nahezu $= 2$.

Die Schlüsse der Dissociationstheorie gehen aber noch weiter; denn diese Gleichung allein würde im Grunde nichts weiter als die Definition einer neuen Grösse C' (bezw. i) vorstellen. Aus der thermodynamischen Bedingung des Dissociationsgleichgewichts folgt nämlich, falls man nur drei Arten von gelösten Molekülen, nämlich die undissociierten Moleküle und die beiden Ionenarten des binären Elektrolyten als in der Lösung vorhanden annimmt, deren Konzentrationen beziehlich C_1 und $C_2 = C_3$ betragen:

$$\frac{C_2^2}{C_1} = \text{konstant},$$

wobei $C_1 + C_2 = C$ und $C_1 + 2\,C_2 = C'$.

Hiernach ist die Abhängigkeit der „wahren“ Gesamtkonzentration C' der gelösten Moleküle von der durch Analyse festzustellenden „normalen“ Gesamtkonzentration C durch die Gleichung bestimmt:

$$\frac{(C' - C)^2}{2\,C - C'} = \text{konstant},$$

und alle wirklichen Prüfungen der Dissociationstheorie ideal verdünnter binärer Elektrolyte in ihrer Anwendung auf die oben betrachteten ver-

[1]) M. Planck, Wied. Ann. **32**, 486 (1887); Vorlesungen über Thermodynamik S. 213.

schiedenen Vorgänge laufen darauf hinaus, dass man C durch Analyse, C' durch Messung irgend eines aus der obigen Reihe ausgewählten Vorganges bestimmt und dann die Konstanz des letzten Ausdrucks untersucht. Sobald derselbe eine merkliche Abhängigkeit von der Konzentration zeigt, muss man schliessen, dass eine der gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt ist. Dann verlieren die letzten Gleichungen ihre Gültigkeit, und auch die Berechnung des Dissociationsgrades aus ihnen wird unstatthaft.

Was nun die besonders bei starken Elektrolyten gefundenen Abweichungen von den angeführten einfachen Gesetzen der Dissociationstheorie anbelangt, so lässt sich die Erklärung dafür auf zwei gänzlich verschiedenen Wegen suchen, je nachdem die Abweichungen auf chemische oder auf physikalische Umstände zurückgeführt werden. Welche von beiden Erklärungsarten die richtige ist, kann von vornherein nicht entschieden werden; im allgemeinen wird man annehmen müssen, dass beide nebeneinander in Betracht zu ziehen sind. Auch bei den Gasen, wo die Verhältnisse einigermassen analog liegen, lässt sich ja kein allgemeines Kriterium dafür angeben, ob die Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen, wie sie z. B. in der Veränderlichkeit der spezifischen Dampfdichte zum Ausdruck kommen, chemischen Ursachen, nämlich der Bildung neuer Molekülarten, oder physikalischen Ursachen, nämlich besonderen Wechselwirkungen zwischen den gewöhnlichen Molekülen zugeschrieben werden müssen. Der Schwefeldampf liefert hierfür ein bekanntes, noch heute umstrittenes Beispiel.

Die chemische Erklärung der Abweichungen von den einfachen Gesetzen für Lösungen binärer Elektrolyte beruht auf der Annahme, dass in einer solchen Lösung nicht allein die normalen undissociierten Moleküle und die beiden Ionenarten vorkommen, sondern dass ausserdem noch andere Molekülarten, die etwa durch die Bildung komplexer Ionen, oder durch die Wechselwirkungen der Elektrolyte mit dem Lösungswasser, also durch Hydratbildung oder durch Hydrolyse, entstehen, in merklicher Anzahl vorhanden sind. Ferner ist bekannt, eine wie bedeutende Rolle bei sehr grossen Verdünnungen kleine unvermeidliche Verunreinigungen des Lösungswassers, ja selbst die eigenen Ionen des reinen Wassers spielen. Alle diese Umstände sind offenbar geeignet, Abweichungen von dem einfachen Gesetz des Dissociationsgleichgewichts zu bewirken, und zwar um so stärkere, je verdünnter die Lösung genommen wird. Letzteres charakterisiert überhaupt die chemischen Einflüsse gegenüber den physikalischen.

Die physikalische Erklärungsart der in Rede stehenden Abwei-

chungen gründet sich auf die Einführung der physikalischen Wechselwirkungen der gelösten Moleküle, sei es der undissociierten Moleküle oder der Ionen, untereinander. Quantitativ hat in neuester Zeit H. Jahn[1]) diesen Einfluss näher verfolgt und ist dabei zu Resultaten gekommen, die der weiteren Prüfung in hohem Grade wert erscheinen müssen. Kurz darauf hat auch W. Nernst[2]) denselben Weg beschritten unter Benutzung eines nur wenig verschiedenen Ausgangspunktes. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die Verallgemeinerung der Gleichgewichtsgleichungen durch Einführung von Gliedern mit höheren Potenzen der Konzentrationen, welche eben durch die Wechselwirkungen der gelösten Moleküle bedingt sind. H. Jahn nimmt diese Verallgemeinerung in den Ausdrücken des Volums und der Energie der Lösung vor, während W. Nernst von einem speziellen Gleichgewichtszustand, nämlich dem der Lösung in Berührung mit dem theoretischen Dampf ihrer Moleküle und Ionen, ausgeht. Von der Ausführung neuer Messungen wird es abhängen, wie weit man auf Grund dieser Verallgemeinerung der einfachen Dissociationstheorie zu einer quantitativen Erklärung der Abweichungen von den einfachen Gleichgewichtssätzen und damit zu einer befriedigenden Berechnung des Dissociationsgrades auch für stark dissociierte Elektrolyte gelangen kann. Ob aber zu diesen Messungen die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette oder die Gefrierpunktserniedrigung oder die Siedepunktserhöhung oder die Dampfspannungserniedrigung oder der osmotische Druck benutzt wird, ist prinzipiell vollkommen gleichgültig, da alle die genannten Vorgänge durch die im ersten Teil dieses Aufsatzes zusammengestellten thermodynamischen Gleichungen verbunden sind; hier müssen lediglich Zweckmässigkeitsrücksichten entscheiden. Immer wird die anzustellende Prüfung, soweit sie sich auf die genannten Vorgänge bezieht, darauf hinauskommen, dass durch eine solche Messung die thermodynamische Grösse φ bestimmt wird, und deren Abhängigkeit von der durch Analyse festgestellten Konzentration C der Lösung verglichen wird mit derjenigen Abhängigkeit, die sich aus der entwickelten Theorie ergiebt.

III. Zur Berechnung des Dissociationsgrades aus dem elektrischen Leitvermögen und aus Reaktionsgeschwindigkeiten.

Eine wenn auch noch so kurz gefasste Besprechung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Dissociationsgrades binärer Elek-

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 490 (1901); **38**, 125 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **38**, 487 (1901).

trolyte darf in keinem Falle die Methode der elektrischen Leitfähigkeit unerwähnt lassen, welche sowohl nach ihrer Bedeutung für die historische Entwickelung der elektrolytischen Dissociationstheorie, als auch nach der Schärfe und Bequemlichkeit des Messungsverfahrens mit an vorderster Stelle steht. Indessen sind diese Vorzüge für die prinzipielle Bedeutung dieser Methode offenbar noch nicht entscheidend; denn hierbei kommt es vielmehr auf die Zuverlässigkeit der Grundannahmen an, auf welchen dieselbe beruht. Nun hat die Berechnung des Dissociationsgrades aus dem elektrischen Leitvermögen zur unumgänglichen Voraussetzung, dass die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung durch keinen anderen Umstand beeinflusst wird, als durch die fortschreitende Dissociation, oder mit anderen Worten, dass die Beweglichkeit der Ionen, d. h. die Geschwindigkeit, welche ein gelöstes Ion unter der Einwirkung der Kraft 1 in der Lösung annimmt, unabhängig ist von der Konzentration der Lösung. Dieser letzte Satz ist es aber, dessen Gültigkeit mir durch keine Thatsache erwiesen zu sein scheint.

Die Ionenbeweglichkeit hängt jedenfalls eng zusammen mit dem Reibungswiderstand, den die Ionen in der Lösung erfahren, und dieser hinwiederum wird einerseits von den Molekülen des Lösungsmittels, andererseits aber auch von den gelösten Molekülen, bez. Ionen abhängig sein können; in welcher Weise, lässt sich zwar von vornherein nicht übersehen, aber so viel wird man als ziemlich sicher betrachten müssen, dass im Zustand idealer Verdünnung, wo die Wechselwirkungen der gelösten Moleküle untereinander in Wegfall kommen gegenüber den Wirkungen des Lösungsmittels auf das Gelöste, die Beweglichkeit eines Ions ausser durch seine eigene Natur allein durch die Beschaffenheit des Lösungsmittels bedingt sein wird und mithin unabhängig ist von dem Grade der Verdünnung. In diesem Falle kann der Einfluss der Verdünnung auf das Leitvermögen nur auf einer Veränderung des Dissociationsgrades des Elektrolyten beruhen, und daraus ergiebt sich die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Dissociationsgrad, welche mit Benutzung der oben angeführten Formel für das Dissociationsgleichgewicht in der Lösung zum Ostwaldschen Gesetz der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Verdünnung führt. Die experimentelle Bestätigung dieses Gesetzes in zahlreichen Fällen ist ein Beleg für die Zulässigkeit der gemachten Voraussetzungen und rechtfertigt also auch die Annahme der Konstanz der Ionenbeweglichkeit und die Berechnung des Dissociationsgrades aus dem Leitvermögen in diesen Fällen.

Anders ist es aber bei Lösungen, die sich nicht im Zustand idealer Verdünnung befinden. Hier treten die Wechselwirkungen der gelösten

Moleküle und Ionen ins Spiel; infolge dessen gelten, wie oben dargelegt, die Sätze des Dissociationsgleichgewichts nicht mehr in ihrer einfachen Form, und es liegt nach meiner Meinung kein zwingender Grund vor, mit Sv. Arrhenius und seinen Schülern gerade die Beweglichkeit der Ionen als ausserhalb dieser Wechselwirkungen stehend anzunehmen. Die Übereinstimmung der aus dem Leitvermögen berechneten Werte des Dissociationsgrades mit denen, die aus der Beobachtung von Reaktionsgeschwindigkeiten gewonnen sind, ist nicht beweiskräftig; denn die letzteren Werte unterliegen genau denselben Bedenken, da auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit bedingt ist durch die Beweglichkeit der Ionen.

Hiermit soll nicht behauptet werden, dass eine Konstanz der Ionenbeweglichkeit unmöglich ist, sondern nur, dass die Annahme derselben für nicht ideal-verdünnte Lösungen noch eines besonderen Beweises bedürfte, welcher bisher nicht erbracht worden ist. Im Gegenteil ist bekannt, wie kompliziert und einer gesetzmässigen Fassung schwer zugänglich eine jede von der Reibung abhängige Grösse ist. Nicht einmal in der reinen Mechanik giebt es ein einziges auf Reibung bezügliches Gesetz, welches die Konstanz des Reibungskoëffizienten unter bestimmten Bedingungen absolut streng und einwurfsfrei ausspricht. Alle derartigen Sätze tragen vielmehr von vornherein den Charakter der nur approximativen Gültigkeit an sich, was ja auch vollkommen der verwickelten Natur der Vorgänge entspricht, die man unter dem Namen Reibung zusammenfasst.

Noch zweifelhafter aber muss der Vorzug der Methode der elektrischen Leitfähigkeit vor den übrigen Methoden zur Bestimmung des Dissociationsgrades im Lichte der folgenden, allgemeineren Überlegung erscheinen, die bisher meines Wissens noch bei keiner Gelegenheit zur Sprache gekommen ist. Alle im zweiten Teil dieses Aufsatzes besprochenen Methoden der Messung des Dissociationsgrades sind statischer Natur, bei ihnen spielt die Zeit keine Rolle, wie ja überhaupt eine jede Gleichung, die sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik streng ableiten lässt, Bedingungen für einen Gleichgewichtszustand ausspricht. Die Vorgänge aber, welche der Messung des elektrischen Leitvermögens und der Reaktionsgeschwindigkeiten zu Grunde liegen, sind, wenn auch mehr oder minder stationär, so doch alle wesentlich dynamischer Natur, was darin zum Ausdruck kommt, dass der Begriff der Beweglichkeit eines Ions eine Bezugnahme auf die Zeit enthält.

Ob nun die dynamischen Methoden den statischen an prinzipieller

Bedeutung ebenbürtig sind, hängt ganz allgemein davon ab, in welchem Grade die Gesetze der Dynamik einerseits und die der Statik andererseits bekannt und anwendbar sind. In der reinen Mechanik, insoweit von Reibung abgesehen werden kann, ist die Dynamik genau so vollständig durchgearbeitet wie die Statik; hier sind also die beiden Methoden von vornherein vollständig gleichberechtigt, und daher geben bei ihrer Bewertung die praktischen Vorteile der Messung allein den Ausschlag. So z. B. wird die Gravitation vorteilhafter durch Pendelbewegungen gemessen als etwa durch den Ausschlag einer Federwage. In der Chemie und Elektrochemie dagegen sind die Gesetze der Dynamik noch bei weitem nicht so vollständig durchforscht wie die der Statik. Die Thermodynamik liefert für alle derartigen Vorgänge zunächst immer nur Ungleichungen, und wenn sich auch im Anschluss an diese Ungleichungen gewisse allgemeine Gesetze für die Geschwindigkeit chemischer und elektrochemischer Prozesse ableiten lassen[1], so sind dies doch immer nur Proportionalitätsgesetze, und gerade von dem Proportionalitätsfaktor, auf den es hier ankommt, kann man im allgemeinen nichts über die Art seiner Abhängigkeit von der Konzentration behaupten.

Es unterliegt daher für mich gar keinem Zweifel, dass die endgültige Entscheidung der Frage nach dem wahren Dissociationsgrad eines Elektrolyten nicht durch eine dynamische, sondern nur durch eine statische Methode erfolgen kann, und dass, wenn diese Entscheidung einmal erfolgt ist, dann die elektrische Leitfähigkeit darüber Aufschluss geben wird, inwieweit man die Beweglichkeit der Ionen als unabhängig von der Konzentration betrachten darf.

---

[1]) Vgl. hierzu z. B. die interessanten Untersuchungen von R. Wegscheider, Wiener Sitzungsber. **110**, IIa., Juni 1901, S. 561.

Berlin, Mai 1902.

Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten.

Von

Dr. Br. Sabat.

(Aus der Doktoratsdissertation.)

F. Barmwater[1]) hat auf theoretischem Wege eine Formel abgeleitet, die für verdünnte Lösungen mit der Kohlrauschschen[2]), empirischen Formel $\mu_\infty = \mu + \frac{c}{\sqrt[3]{v}}$ identisch ist und nach Barmwaters Betrachtungen für ein grösseres Konzentrationsgebiet als die Kohlrauschsche Formel gilt. Es wird nämlich für (stark dissociierte) gute Elektrolyte in solcher Verdünnung, bei welcher das durch die Hittorfsche Überführungszahl bestimmte Verhältnis der Geschwindigkeiten der Ionen $\frac{v}{u} = q$ in der Gleichung (33)[3]) gleich dem q_∞ konstant angenommen und das Verhältnis der Äquivalentfähigkeiten gleich dem Dissociationsgrade $\frac{\mu}{\mu_\infty} = x$ gesetzt werden kann, für Lösungen in den Verdünnungsgrenzen, in welchen die elektrolytische Reibung der Ionen von der Konzentration unabhängig ist, die Formel $\mu_\infty = \mu + g\sqrt[3]{\frac{\mu}{v}}$ abgeleitet. Hierin bedeutet μ_∞ das Äquivalentleitvermögen in unendlicher Verdünnung, μ das Äquivalentleitvermögen der Lösung in der gegebenen Konzentration, v die Verdünnung, und g bezeichnet eine Konstante. Setzt man in der letzten Formel für $\frac{\mu}{\mu_\infty} = x$, so erhält man $\frac{1-x}{\sqrt[3]{\frac{x}{v}}} = \varkappa$, wo $\varkappa$ eine Konstante ist. Diese Formel stellt uns auch für starke Elek-

---

[1]) Om det osmotiske Tryks Natur. Kopenhagen 1898. Auszug daraus wurde in Dieser Zeitschr. **28**, 115 (1899) unter dem Titel: „Über das Wesen des osmotischen Druckes“, veröffentlicht.

[2]) „Verdünnte Lösungen“ in Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

[3]) Diese Zeitschr. **28**, 133 (1899).

trolyte, für welche das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz $\frac{x^2}{1-x} = cv$ nicht gilt, den Dissociationsgrad x als Funktion der Verdünnung v dar. Die für Gemische von Elektrolyten erweiterte Theorie[1]) ergiebt für verdünnte Lösungen, in welchen $\sqrt[3]{x}$ als konstant angenommen werden kann, die Gleichungen:

$$k = m_1 x_1 \mu_{1\infty} + m_2 x_2 \mu_{2\infty} + \cdots + m_n x_n \mu_{n\infty}$$

$$1 - x_1 = \varkappa_1 \sqrt[3]{m_1 + m_2 + \cdots + m_n}$$

$$1 - x_2 = \varkappa_2 \sqrt[3]{m_1 + m_2 + \cdots + m_n}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$1 - x_n = \varkappa_n \sqrt[3]{m_1 + m_2 + \cdots + m_n},$$

wo durch k das Leitvermögen des Gemisches von Elektrolyten A_1, A_2, $\cdots A_n$, durch $m_1, m_2, m_3, \cdots m_n$ die resp. Anzahl der Grammäquivalente der einzelnen Elektrolyte in einem Liter der Lösung, durch $\mu_{1\infty}$, $\mu_{2\infty}$, $\cdots \mu_{n\infty}$ die Äquivalentleitfähigkeiten der einzelnen Elektrolyte in unendlicher Verdünnung bezeichnet werden. $\varkappa_1, \varkappa_2, \varkappa_3, \cdots \varkappa_n$ sind Konstante, welche sich mit Hilfe der früher angegebenen Gleichungen für einzelne Elektrolyte bestimmen lassen.

Barmwater hat weiter seine theoretischen Ergebnisse mit den Beobachtungen verglichen und befriedigende Resultate bekommen. Die Werte für die Konstante μ_∞, welche Barmwater mit Hilfe seiner Formel: $\mu_\infty = \mu + g\sqrt[3]{\frac{\mu}{v}}$ aus zwei Lösungen $v = 1000$ und $v = 10$ erhalten hat, stimmen bei der Mehrzahl von Körpern mit den Werten für die Konstante μ_∞, welche Kohlrausch aus sämtlichen Lösungen von $v = 1000$ bis $v = 10$ durch die Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet hat, gut überein. Für einige Körper aber besteht eine beträchtliche Differenz. So ist für $MgSO_4$ μ_∞ nach Barmwater $= 1105{\cdot}7$, nach Kohlrausch $= 1024{\cdot}8$, für $CuSO_4$ ist μ_∞ nach Barmwater $= 1156$, nach Kohlrausch 1034. Beim ersten Salz besteht eine Differenz von 80·9, beim zweiten von 122, was über 10 % ausmacht.

Speziell für Gemische von Elektrolyten hat Barmwater eine Reihe von Messungen der Leitvermögen von Gemischen der vier Salze $NaCl$, KCl, KJ, KNO_3 in den Konzentrationsgrenzen, in welchen für einzelne

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 424—430 (1899): Über das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten.

Komponenten des Gemisches $0{\cdot}01 < m < 0{\cdot}1$ bleibt, ausgeführt und sehr befriedigende Resultate erhalten.

Ich habe im physikalisch-chemischen Institute des Herrn Professors F. Exner in Wien die Barmwatersche Theorie für eine Reihe von Gemischen der Lösungen der drei Säuren HCl, HNO_3, H_2SO_4 geprüft, und zwar innerhalb der Konzentrationsgrenzen für jede Säure $0{\cdot}001 < m < 2$.

Alle Messungen sind auf das auf den anderen Gebieten der Elektrizität eingebürgerte und vorzugsweise von Kohlrausch[1]) auch in das Gebiet der Messungen der Leitungsfähigkeit eingeführte „praktische, elektromagnetische Masssystem" (10^9 cm, sec, 10^{-11} g), in welchem die Einheit des spezifischen Widerstandes Ohmcentimeter ist und die Einheit des spezifischen Leitvermögens $\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ bezeichnet wird, bezogen.

Ich habe die neuen, von Kohlrausch eingeführten[2]) Bezeichnungen benutzt.

Dementsprechend habe ich die Barmwaterschen, auf die Siemenseinheit bezogenen Formeln transformiert und aus den von ihm angegebenen, in meiner Arbeit benutzten Werten für die Konstanten c, g, μ_∞ die Werte für die Konstanten in den umgeformten Formeln berechnet.

Zwischen den von Barmwater gebrauchten und den auf neue Einheiten bezogenen, mit den von Kohlrausch angegebenen Buchstaben bezeichneten Grössen bestehen folgende Beziehungen:

$$e = \frac{\varkappa}{10630}, \qquad k = \frac{\varkappa\, 10^7}{1063}, \qquad m = 1000\,\eta,$$

$$v = \frac{\varphi}{1000}, \qquad \mu = \frac{\varkappa}{0{\cdot}1063\,\eta} = \frac{\Lambda}{0{\cdot}1063}.$$

Die früher erwähnten Formeln stellen sich dann in der neuen Form dar:

Die Kohlrauschsche Formel: $\mu_\infty = \mu + \frac{c}{\sqrt[3]{v}}$

hat die Gestalt: $$\Lambda_\infty = \Lambda + \frac{a}{\sqrt[3]{\varphi}}.$$

wo: $$a = 1{\cdot}063\,c.$$

[1]) Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst, Neue Grundlagen für die Werte der Leitvermögen von Elektrolyten. Wied. Ann. **64**, 417 (1898). — Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

[2]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte.

Die Barmwatersche Formel: $\mu_\infty = u + g\sqrt[3]{\frac{u}{v}}$

lautet:
$$\Lambda_\infty = \Lambda + b\sqrt[3]{\frac{\Lambda}{\varphi}}$$

wo:
$$b = 10\,g\sqrt[3]{0{\cdot}1063^2};$$

im Vergleich mit der früheren Formel:
$$c = g\sqrt[3]{u}; \qquad a = b\sqrt[3]{\Lambda}.$$

Für die Barmwatersche Formel: $\frac{1-x}{\sqrt[3]{\frac{x}{v}}} = \varkappa$

ergiebt sich die Beziehung: $\frac{1-x}{\sqrt[3]{\frac{x}{\varphi}}} = d,$

wo $d = 10\varkappa$; im Vergleich mit der früheren Formel:

$\varkappa = \frac{g}{\sqrt[3]{\mu_\infty^2}}$; $\quad d = \frac{b}{\sqrt[3]{\Lambda_\infty^2}}$; $\quad \varkappa = \frac{c}{\mu_\infty}$ (hier ist $\varkappa$ eine Konstante).

Die für Gemische abgeleiteten Formeln stellen sich in der folgenden Form dar:
$$\varkappa = m_1 x_1 \mu_{1\infty} + m_2 x_2 \mu_{2\infty} + \cdots + m_n x_n \mu_{n\infty};$$
in der Form:
$$\varkappa = \eta_1 x_1 \Lambda_{1\infty} + \eta_2 x_2 \Lambda_{2\infty} + \cdots + \eta_n x_n \Lambda_{n\infty};$$
(hier bedeutet $\varkappa$ das Leitungsvermögen);

die Formel: $1 - x_n = \varkappa_n\sqrt[3]{m_1 + m_2 + \cdots + m_n}$

in der neuen Form:
$$1 - x_n = r_n\sqrt[3]{\eta_1 + \eta_2 + \cdots + \eta_n}$$

wo $r_n = \frac{\varkappa_n}{10}$;

im Vergleich mit der früheren Formel:
$$r = \frac{d}{100}.$$

In den Barmwaterschen Formeln in ihrer ursprünglichen Form ist $\varkappa$ eine Konstante, in denen der neuen Form bedeutet $\varkappa$ Leitungs-

vermögen. Bei meinen Rechnungen wurde der theoretische Umrechnungsfaktor 10630 durch den grösseren 10690 ersetzt[1]).

Meine Messungen wurden mit der Wechselstrommethode unter der Benutzung des Hörtelephons und der kleinen Universalbrücke von Hartmann und Braun ausgeführt.

Das Widerstandsgefäss von der für die Aufnahme des Thermometers geeigneten Form wurde eigens für meine Messungen nach den von Kohlrausch betreffs der Grösse und der Gestalt der Widerstandsgefässe gegebenen Anweisungen[2]) angefertigt.

Die Grösse der Elektroden wurde auch entsprechend genommen, um den Ton beinahe zum vollkommenen Verschwinden zu bringen, wozu eine Elektrodenfläche von etwa $50/w$ bis $100/w$ qcm notwendig ist, wenn w den zu messenden Widerstand in Ω bedeutet[3]).

Die früher mit Salpetersäure und Alkohol gereinigten Elektroden wurden durch Elektrolyse der 3%igen wässerigen Lösung des Platinchlorids mit Zusatz von $^1/_{40}$ % Bleizucker platiniert und nachher gut ausgewässert.

Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde mittels der Normalflüssigkeit nach der Formel $C = \varkappa w$ bestimmt.

Als Normalflüssigkeit wurde ebenfalls nach den Kohlrauschschen Vorschriften[4]) $^1/_{10}$-normale Chlorkaliumlösung genommen; da die Kapazität[5]) des Gefässes zwischen 0·5 und 20 betrug.

Die norm. Chlorkaliumlösung wurde durch Auflösen von 76·727 g (in Luft gewogen) des käuflichen reinen, aber noch umkrystallisierten Salzes zu einem Liter Lösung von 18° bereitet. Die Konzentration der Lösung habe ich durch Bestimmung des spezifischen Gewichts mittels der Mohrschen Wage kontrolliert. Es ergab sich hierbei hinreichende Übereinstimmung:

$$s_{18^0/15^0} = 1{\cdot}0454, \text{ daraus berechnet:}$$
$$s_{18^0/4^0} = 1{\cdot}0454 \,.\, 0{\cdot}99913 = 1{\cdot}04449,$$

welcher Wert sich von dem von Kohlrausch für $s_{18^0/4^0}$ angegebenen Werte[6]) $s_{18^0/4^0} = 1{\cdot}04492$ nur um 0·00043 unterscheidet. Es konnte daher meine Lösung als richtige norm. Chlorkaliumlösung angenommen werden.

---

[1]) Hierüber Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Einleitung S. XIII (1898).

[2]) Loc. cit. S. 13. [3]) Loc. cit. S. 10. [4]) Loc. cit. S. 78.

[5]) Die Widerstandskapazität des Raumes zwischen den Elektroden wurde am Anfang und am Ende meiner Beobachtungen bestimmt und in beiden Fällen 2·294 gefunden. [6]) Loc. cit. S. 76.

Die $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung wurde durch Verdünnung der norm. Lösung bereitet.

Der Leitungswiderstand wurde gefunden: $\gamma = 0{\cdot}08\,\Omega$ und von den gemessenen Widerständen, von welchen er mehr als ein Promille war, abgezogen.

Von der Zuverlässigkeit des von mir zusammengestellten Apparates habe ich mich durch Messung des Leitvermögens einiger Lösungen von bekannter Leitfähigkeit überzeugt:

für die norm. Chlorkaliumlösung:

$\varkappa_{18} = 0{\cdot}09788$ (von mir gefunden) $\varkappa_{18} = 0{\cdot}09822$; (*Kohlrausch*) Differenz 0·00034;

für die $^1/_{50}$-norm. Chlorkaliumlösung:

$\varkappa_{18} = 0{\cdot}0023882$ (von mir gefunden) $\varkappa_{18} = 0{\cdot}0023970$; (*Kohlrausch*) Differenz 0·0000088;

für die $^1/_{100}$-norm. Chlorkaliumlösung:

$\varkappa_{18} = 0{\cdot}00122377$ (von mir gefunden) $\varkappa_{18} = 0{\cdot}00122500$; (*Kohlrausch*) Differenz 0·00000123.

Die Konzentration der Lösungen der Säuren wurde aus den Werten für das mittels der Mohrschen Wage bestimmte spezifische Gewicht und den Werten, welche aus den in den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt und Börnstein angegebenen Daten interpoliert wurden, bestimmt.

Aus den Grundlösungen wurden durch Verdünnen unter Benutzung von Pipetten die verdünnten Lösungen und Gemische derselben hergestellt.

Die Messungen der Leitungsvermögen der Lösung wurden bei 18° ausgeführt; auf diese Temperatur wurden die Lösungen meistenteils unter Anwendung des Wasserbades gebracht. Die Temperatur wurde vor und nach jeder Messung abgelesen, und es wurden die Daten nur dann als richtig angenommen, wenn die beiden Ablesungen der Temperatur keine merkliche Differenz ergaben.

In den nachstehenden Tabellen bezeichnet Λ_∞ das Äquivalentleitvermögen in unendlicher Verdünnung in den von mir auf das praktische, elektromagnetische Masssystem umgerechneten, von Barmwater angegebenen[1]) Kohlrauschschen Werten für μ_∞; m bedeutet die Anzahl der g-Äquivalente[2]) des Elektrolyts in einem Liter der Lösung; $\varkappa$ das Leitungsvermögen des Gemisches in $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

[1]) Diese Zeitschr. 28, 136 (1899).

[2]) Die Äquivalentgewichtszahlen wurden auf $^1/_2\,O = 8$ bezogen.

Tabelle 1.

Gemische von *HCl* und HNO_3.

$\Lambda_{1\infty} = 377\cdot7$ $r_1 = 0\cdot01637$
$\Lambda_{2\infty} = 377\cdot5$ $r_2 = 0\cdot01867$

Lösung Nr.	$m_1 = 1000\,\eta_1$	$m_2 = 1000\,\eta_2$	$m_1 + m_2 = 1000\,(\eta_1 + \eta_2)$	$\varkappa$ beobachtet	$\varkappa$ berechnet	$\varkappa_1$ berechnet	$\varkappa_2$ berechnet	$\varkappa - \varkappa$ beobachtet berechnet
1	0·2552	0·6417	0·8969	0·27240	0·33801	0·09623	0·24178	— 0·06561
2	0·0638	0·1604	0·2242	0·07930	0·08461	0·02407	0·06054	— 0·00531
3	0·0426	0·1069	0·1495	0·05407	0·05639	0·01608	0·04031	— 0·00232
4	0·0213	0·0535	0·0748	0·02750	0·02822	0·00804	0·02018	— 0·00072
5	0·0160	0·0401	0·0561	0·02190	0·02117	0·00604	0·01513	+ 0·00073
6	0·0106	0·0268	0·0374	0·01434	0·01515	0·00401	0·01114	— 0·00081
7	0·0079	0·0202	0·0281	0·01092	0·01060	0·00298	0·00762	+ 0·00032

Tabelle 2.

Gemische von *HCl* und H_2SO_4.

$\Lambda_{1\infty} = 377\cdot7$ $r_1 = 0\cdot01637$
$\Lambda_{2\infty} = 388\cdot6$ $r_2 = 0\cdot09472$

Lösung Nr.	$m_1 = 1000\,\eta_1$	$m_2 = 1000\,\eta_2$	$m_1 + m_2 = 1000\,(\eta_1 + \eta_2)$	$\varkappa$ beobachtet	$\varkappa$ berechnet	$\varkappa_1$ berechnet	$\varkappa_2$ berechnet	$\varkappa - \varkappa$ beobachtet berechnet
1	0·2552	0·2638	0·5190	0·13560	0·19799	0·09626	0·10173	— 0·06239
2	0·1368	0·1425	0·2793	0·09212	0·10664	0·05161	0·05503	— 0·01452
3	0·0684	0·0713	0·1397	0·04996	0·05339	0·02582	0·02757	— 0·00333
4	0·0342	0·0356	0·0698	0·02609	0·02669	0·01291	0·01378	— 0·00060
5	0·1710	0·0128	0·0299	0·01350	0·01142	0·00646	0·00496	+ 0·00208
6	0·0086	0·0064	0·0150	0·00695	0·00573	0·00325	0·00248	+ 0·00122
7	0·0043	0·0032	0·0075	0·03730	0·00286	0·00162	0·00124	+ 0·03444

Tabelle 3.

Gemische von HNO_3 und H_2SO_4.

$\Lambda_{1\infty} = 377\cdot5$ $r_1 = 0\cdot01867$
$\Lambda_{2\infty} = 388\cdot6$ $r_2 = 0\cdot09472$

Lösung Nr.	$m_1 = 1000\,\eta_1$	$m_2 = 1000\,\eta_2$	$m_1 + m_2 = 1000\,(\eta_1 + \eta_2)$	$\varkappa$ beobachtet	$\varkappa$ berechnet	$\varkappa_1$ berechnet	$\varkappa_2$ berechnet	$\varkappa - \varkappa$ beobachtet berechnet
1	0·6417	0·2638	0·9055	0·24750	0·34340	0·24180	0·10160	— 0·09590
2	0·1604	0·0660	0·2264	0·07076	0·08584	0·06034	0·02550	— 0·01508
3	0·1069	0·0436	0·1505	0·04790	0·05716	0·04031	0·01685	— 0·00926
4	0·0535	0·0218	0·0753	0·02430	0·02861	0·02019	0·00842	— 0·00431
5	0·0356	0·0145	0·0501	0·01640	0·01893	0·01343	0·00550	— 0·00253
6	0·0293	0·0121	0·0414	0·01349	0·01560	0·01102	0·00458	— 0·00211
7	0·0244	0·0101	0·0345	0·01136	0·01311	0·00921	0·00390	— 0·00175

Man sieht, dass im allgemeinen die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten bedeutend sind. In der Mitte der Tabellen 1, 2 und 3 sind die Unterschiede am kleinsten (der Unterschied beträgt in Tabelle 1, Lösung Nr. 4, 2·6% des beobachteten Wertes; in Tabelle 2, Nr. 4, 2·3%; in Tabelle 3, Nr. 3. 1·93%), während sie gegen die beiden Enden hin, also von einer bestimmten Konzentration der Lösung mit der Verkleinerung der Verdünnung einerseits und der Vergrösserung der Verdünnung andererseits zunehmen. Zwi-

Tabelle 4.

Gemische von HCl, HNO_3, H_2SO_4.

$\Lambda_{1\infty} = 377{\cdot}7$ $\quad r_1 = 0{\cdot}01637$

$\Lambda_{2\infty} = 377{\cdot}5$ $\quad r_2 = 0{\cdot}01867$

$\Lambda_{3\infty} = 388{\cdot}6$ $\quad r_3 = 0{\cdot}09472$

Lösung Nr	$m_1 = 1000\,\eta_1$	$m_2 = 1000\,\eta_2$	$m_3 = 1000\,\eta_3$	$m_1+m_2+m_3 = 1000\,(\eta_1+\eta_2+\eta_3)$	$\varkappa$ beobachtet	$\varkappa$ berechnet	$\varkappa_1$ berechnet	$\varkappa_2$ berechnet	$\varkappa_3$ berechnet	$\varkappa - \varkappa$ beobachtet berechnet
1	0·6806	0·3278	1·7580	2·7664	0·5852	1·0540	0·2565	0·1234	0·6741	— 0·4688
2	0·3403	0·1639	0·8790	1·3832	0·3222	0·53144	0·12830	0·06174	0·34140	— 0·20924
3	0·1702	0·0819	0·4390	0·6911	0·1776	0·26427	0·06420	0·03087	0·16920	— 0·08667
4	0·0851	0·0410	0·2200	0·3461	0·09398	0·13250	0·03211	0·01546	0·08493	— 0·03852
5	0·0567	0·0273	0·1467	0·2307	0·0676	0·08836	0·02139	0·01029	0·05668	— 0·02076
6	0·0284	0·0137	0·0734	0·1155	0·0351	0·04428	0·01072	0·00517	0·02839	— 0·00918
7	0·0142	0·0069	0·0367	0·0578	0·0188	0·022173	0·005360	0·002603	0·014210	— 0·003373
8	0·0071	0·0035	0·0184	0·0289	0·00997	0·011090	0·002680	0·001302	0·007110	— 0·00112
9	0·0036	0·0017	0·0092	0·0145	0·00527	0·005548	0·001340	0·000651	0·003557	— 0·000278

schen den Werten der Tabelle 4 nimmt der Unterschied mit der Verdünnung ab (bei der Lösung Nr. 9 ist der Unterschied 5·28% des beobachteten $\varkappa$).

Die Zunahme des Unterschiedes mit der Verdünnung (bei den Lösungen der Tabellen 1, 2 und 3) ist wenigstens zum Teil auf die Verunreinigung des Wassers (aus der Atmosphäre Ammoniak, Kohlensäure) zurückzuführen[1]). Jedenfalls scheint die Übereinstimmung der Theorie mit den Thatsachen für starke, anorganische Säuren nur innerhalb sehr nahe liegender Grenzen der Konzentration der Lösungen zu bestehen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, dem Herrn Professor Fr. Exner, in dessen Physikalisch-chemischen Universitätsinstitute in Wien meine Messungen ausgeführt wurden, für die liebenswürdige Unterstützung, welche mir bei der Arbeit zu teil geworden, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 1898, S. 92.

Referate.

43. **Scheidung des Arsens** von Martin Rohmer (Ber. **34**, 33—37. 1901). Bei der Destillation einer arsensäurehaltigen Lösung in einem Strome von Salzsäure und Schwefeldioxyd findet schnellere und vollständigere Reduktion statt, wenn der Lösung etwas Bromwasserstoffsäure zugesetzt wird. Die Wirkung ist vermutlich eine katalytische. Über die gleiche Erscheinung bei der Reduktion von Antimonsäure berichtet der Verf. in einer etwas späteren Abhandlung (Ber. **34**, 1565—1568. 1901). Auf die Oxydation der Ionen des dreiwertigen Antimons durch Jod soll die Gegenwart von Stanniion einen verzögernden Einfluss haben.

W. Böttger.

---

44. **Zur Theorie der Katalyse** von C. Zengelis (Ber. **34**, 198—199. 1901). Der Verf. hat in einer schon vor fünf Jahren in griechischer Sprache erschienenen Abhandlung eine Theorie der Katalyse veröffentlicht. Diese unterscheidet sich nur in Einzelheiten, die die Art der Dissociation der fraglichen organischen Verbindungen betreffen, von den Ansichten Eulers (**36**, 641. 1891). Beispielsweise erklärt Verf. die Hydrolyse der Ester infolge der Bildung von sehr wenig dissociiertem Alkohol aus den in wässerigen Lösungen des Esters vorhandenen Ionen; beispielsweise CH_3CO_2', $C_2H_5^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und OH'. Die weiteren (qualitativen) Erörterungen betreffen den Einfluss der Vergrösserung der Konzentration des Wasserstoffions auf diese Reaktionen, die Verseifung der Ester durch Basen, die Spaltung des Rohrzuckers mit Hinzuziehung der Beteiligung von Neutralsalzen.

W. Böttger.

---

45. **Regelmässigkeiten beim Destillieren verdünnter wässeriger Phenollösungen** von Alex. Naumann und Wilh. Müller (Ber. **34**, 224—228. 1901). Es ergab sich, dass beim Destillieren von Phenollösungen unter Konstanthaltung des Volums, und zwar wenn von 500 ccm 100 ccm abdestilliert wurden, die Menge des Phenols im Destillat zu der in der ursprünglichen Lösung in einem konstanten Verhältnis $Q = 0{\cdot}3345$ (mit rund $\pm 3\,\%$ Abweichung) steht. Bei näherem Überlegen ergiebt sich, dass die Phenolgehalte der Destillate und der destillierten Lösungen je eine abnehmende geometrische Reihe mit dem Quotienten $q = 1 - Q$ bilden. Experimentell ergiebt sich q zu 0·665, woraus in Übereinstimmung mit dem obigen Befunde $Q = 0{\cdot}335$ folgt.

Auf Grund der beobachteten Regelmässigkeit lässt sich ableiten, dass die Konzentration des Phenols im Dampfraum bei 100° und 760 mm Druck stets doppelt so gross als die in der flüssigen Phase ist. *W. Böttger.*

---

46. **Über die fraktionierte Veresterung und Verseifung von Stereoisomeren** von W. Marckwald und Alex. McKenzie (Ber. **34**, 469—478. 1901). Nach

der Beziehung von Hecht, Conrad und Brückner (4, 306. 1889) ergiebt sich aus dem früher (32, 662. 1900) mitgeteilten Versuch, dass das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten des Methylesters der *l*- und *d*-Mandelsäure 0·897 beträgt. Das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten ist 0·910. — Die Erscheinung, dass bei der Verseifung des veresterten Teils keine rechtsdrehende Säure regeneriert wird, sondern inaktive oder linksdrehende, hängt, wie besondere Versuche mit Äthoxyphenylessigsäure ergeben haben, damit zusammen, dass bei der Esterifikation zugleich Racemisierung eintritt. Die auf die Spaltung von sekundärem, normalem Oktylalkohol durch Veresterung mit *d*-, resp. *l*-Weinsäure gerichteten Versuche ergaben, dass die Bildungsgeschwindigkeiten der *d*- und *l*-Oktylester der *d*-Weinsäure geringe Unterschiede zeigen, die Verseifungsgeschwindigkeiten dagegen grössere. Der verwendete Ester war schwach optisch aktiv. Vermutlich bedürfen die mitgeteilten Ergebnisse einer Nachprüfung mit reinem Oktylalkohol. *W. Böttger.*

---

47. Über die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles I von W. Marckwald (Ber. 34, 479—484. 1901). Der Verf. wendet auf Ergebnisse von Rogers über die Trennung des Amylalkohols nach der Le Belschen Methode, welche auf der verschiedenen Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Chloride beim Erhitzen des Alkohols mit Chlorwasserstoff beruht, die Formel von Hecht, Conrad und Brückner (siehe vorhergehendes Ref.) an und findet, dass sie sich den beobachteten Verhältnissen gut anschliesst. Den gefundenen Werten: 3·5, 5·25, 6·5 und 8·1 entsprechen die berechneten: 3·35, 5·25, 6·55 und 7·8. Das Verhältnis der Chloridbildungsgeschwindigkeiten ist 0·446. Als Grund des Misserfolges von Pasteur bei der Trennung der Alkohole durch fraktionierte Krystallisation der Baryumamylsulfate sieht Verf. die Bildung von Mischkrystallen. *W. Böttger.*

---

48. Über die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles II. von W. Marckwald und Alex. McKenzie (Ber. 34, 485—491. 1901). Die Trennung liess sich durch Bildung der 3-Nitrophtalsäureester durchführen, die fraktioniert krystallisiert, und wenn bei wiederholter Krystallisation der Schmelzpunkt nicht mehr stieg, getrennt verseift wurden. Der reine aktive Amylalkohol hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -5{\cdot}90$; das spezifische Gewicht bei 20° ist 0·816. *W. Böttger.*

---

49. Über das Diphenyltellurid und das Atomgewicht des Tellurs von O. Steiner (Ber. 34, 570—572. 1901). Das Diphenyltellurid wurde durch Umsetzung von Quecksilberdiphenyl mit reinem Tellur dargestellt und durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt. Aus den Kohlenstoffverbindungen berechnet sich aus fünf Bestimmungen unter Zugrundelegung der Werte $C = 12{\cdot}003$ und $H = 1{\cdot}008$ das Verbindungsgewicht des Tellurs zu: 126·1, 126·7, 126·4, 126·2 und 126·6, im Mittel 126·4. Eine zweite Serie ergab 126·7 und 126·5. Als Beleg der Brauchbarkeit dieser Methode führt der Verf. an, dass entsprechende Bestimmungen am Diphenylselenid die Werte 78·8 und 79·3 gegenüber der jetzt geltenden Zahl 79·1 ergeben haben. *W. Böttger.*

---

50. Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons von A. Ladenburg (Ber. 34, 631—635. 1901). Der Verf. bestimmt das Gewicht

von Glaskugeln mit gut schliessenden Hähnen das eine Mal, wenn sie mit Sauerstoff, das andere Mal, wenn sie mit einem Sauerstoff-Ozongemisch (7—8%) gefüllt sind. Dann wird das Ozon durch Terpentinöl absorbiert und abermals das Gewicht festgestellt. Mit Hilfe dieser Daten und der spezifischen Gewichte des Terpentinöls kann das Molekulargewicht des Ozons unabhängig von bestimmten molekular-theoretischen Voraussetzungen ermittelt werden. So wurden die Werte 45·3, 46·72, 48·48, 50·4, 48·0, im Mittel 47·78 erhalten. Auf die Schwankungen des Druckes und der Temperatur wurde geachtet.

In einer Notiz (Ber. **34**, 1118. 1901) weist M. Otto darauf hin, dass er schon früher (C. r. **125**, 78. 1897) nach dieser Methode die Dichte des Ozons zu 1·6584 bestimmt habe. Hierauf bezugnehmend zeigt Ladenburg (Ber. **34**, 1834. 1901), dass der Dichtebestimmung von Otto kein Wert beizumessen ist, weil nach dem benutzten Verfahren die gesuchte Grösse als bekannt eingeführt wird.

W. Böttger.

---

51. **Über die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen** von K. A. Hofmann, A. Korn und E. Strauss (Ber. **34**, 407—409. 1901). Die aus Uranpecherz, Bröggerit, Cleveït, Samarskit und Uranglimmer dargestellten Präparate (**34**, 8. 1900) von Bleisulfat sind radioaktiv. Nach mehrmonatigem Lagern war diese Eigenschaft verschwunden, konnte jedoch durch Einwirkung von Kathodenstrahlen den Präparaten wieder erteilt werden. Die Wirkung auf photographische Platten geht durch 1 mm starkes Aluminiumblech ohne merkliche Schwächung, ebenfalls durch Glas, nicht aber durch Gelatine. — Bleisulfat aus Euxenit ist zunächst inaktiv, erlangt aber die Aktivität durch Bestrahlen mit Kathodenstrahlen. Gewöhnliches Bleisulfat wie andere Sulfate erlangen dagegen nur die Eigenschaft der Fluorescenz.

W. Böttger.

---

52. **Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols** von Hugo Kauffmann (Ber. **34**, 682—696. 1901). 2. Mitteilung (vergl. **38**, 508. 1901). In dieser Abhandlung weist Verf. darauf hin, dass zwischen der Eigenschaft von Benzolderivaten, Teslaschwingungen in violettes Licht umzuwandeln, die dem X-Zustand des Benzols zugeschrieben wurde, und den von Perkin (**21**, 451 und 561. 1896) beobachteten Anomalien der magnetischen Molekularrotation ein gewisser Zusammenhang besteht, nämlich insofern, als diejenigen Stoffe, bei denen der Unterschied zwischen der beobachteten Molekularrotation und der durch Summation der Atomrefraktionen gebildeten grösser als eine Einheit ist, das dem X-Zustande eigentümliche Leuchten zeigen. Die Intensität des Leuchtens geht ungefähr dem Unterschiede proportional. Die Abweichungen von dieser Regel sind aus verschiedenen Gründen ganz begreiflich. Diese Beziehung betrifft besonders Kohlenwasserstoffe, aromatische Amine und Phenole. Für die letzteren hat Verf. im besonderen noch festgestellt, dass Phenole, in welchen sich eine Methylgruppe in Parastellung zur Oxygruppe befindet, unter dem Einflusse von Teslaschwingungen in grünes Leuchten geraten.

Bei nichtleuchtenden Stoffen tritt die Beziehung dadurch hervor, dass die Einführung von Atomgruppen, die eine Verkleinerung des Leuchtvermögens bedingen, in nichtleuchtende Verbindungen eine Verkleinerung des Unterschieds zwischen beobachteter und berechneter Molekularrotation zur Folge hat; die Gruppen, die in dieser Beziehung sehr wirksam sind, sind NO_2, $COCl$, CN, $COCH_3$,

$CO_2C_2H_5$ und CHO; weniger wirksam sind Cl und Br. Ähnliche Beziehungen zwischen Leuchtfähigkeit und anormaler Molekularrotation haben sich auch für Naphtalinderivate herausgestellt.

Die vorliegenden Erfahrungen über molekulares Brechungs- und Dispersionsvermögen deuten auch auf einen Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und dem Leuchtvermögen hin. *W. Böttger.*

---

53. **Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd** von Adolf Baeyer und Victor Villiger (Ber. **34**, 749—755. 1901). Berthelot hat die Angabe von Thénard, dass Silberoxyd und Wasserstoffperoxyd—Wasser, Sauerstoff und Silber geben, welches letztere den Überschuss des Wasserstoffperoxyds katalytisch zersetzt, so dass also Wasserstoffperoxyd und Silberoxyd mehr Sauerstoff entwickeln als das erstere allein, angefochten. Die Verff. bestätigen durch ihre Versuche die Richtigkeit der Angabe von Thénard. Die Grösse des Überschusses von Sauerstoff über die dem Peroxyd entsprechende hängt ganz von den Versuchsbedingungen ab, und es kann unter geeigneten Massnahmen alles Silberoxyd zu Silber reduziert werden. Die Angaben von Berthelot, die auf Bildung eines Sesquioxyds basieren, konnten die Verff. nicht bestätigen.

Äthylhydroperoxyd (Ber. **34**, 738—749. 1901) wird durch Silber katalytisch zersetzt, wobei jedoch ein Teil des Silbers gelöst wird, indem gleichzeitig ziemlich komplizierte Nebenreaktionen stattfinden. Silberoxyd bewirkt keine Gasentwickelung, jedoch wird ziemlich viel Silberoxyd (vermutlich als Acetat) gelöst, zum Teil wird es in metallisches Silber verwandelt. Auch fein verteiltes Platin ist fast ohne sichtbare Einwirkung. Quecksilber wird lebhaft oxydiert, Zink, Aluminium und Magnesium wirken im Verhältnis nicht so lebhaft, wie zu erwarten wäre. Gegenüber vielen anderen oxydierbaren Stoffen zeigt es ein auffallendes Verhalten. Das Baryumsalz $Ba(C_2H_5O_2)_2 + 2H_2O$ ist eine ziemlich beständige, in Wasser leicht lösliche Verbindung. *W. Böttger.*

---

54. **Über Sulfomonopersäure (Carosche Säure)** von Adolf Baeyer und Victor Villiger (Ber. **34**, 853—862. 1901). Die Untersuchung betrifft die Umwandlungsbedingungen der Peroxydschwefelsäure ($H_2S_2O_8$) in Sulfomonopersäure (H_2SO_5) und in Hydroperoxyd plus Wasser. Die Peroxydschwefelsäure, das nächste Produkt der Elektrolyse von Schwefelsäure geht freiwillig in Sulfomonopersäure und letztere in Hydroperoxyd und Wasser über. Diese Beobachtung liefert die Erklärung für die seit Jahren bestehende Meinungsverschiedenheit über das Verhältnis von Schwefelsäure zu aktivem Sauerstoff in der Überschwefelsäure und in der Caroschen Säure. Unmittelbar nach der Herstellung ist das Verhältnis 2:1, bei einer Säure aber, die einige Zeit gestanden hat, 1:1. — Die Methode zur Bestimmung der Sulfomonopersäure neben der Hydroperoxydschwefelsäure gründet sich auf die raschere Umsetzung der ersteren mit Jodwasserstoff. Die Verff. vermuten, dass der Geruch, den eine Lösung von Caroscher Säure beim Stehen annimmt, einer Verbindung von der Zusammensetzung S_2O_8 eigentümlich ist.

W. Böttger.

---

55. **Über das radioaktive Blei** von K. A. Hofmann und Eduard Strauss (Ber. **34**, 907—913. 1901). Von den hier mitgeteilten Versuchen sind besonders

die über die Strahlungsfähigkeit von Interesse. Die durch Kathodenstrahlen hervorgerufene Radioaktivität wird durch kurzes (15 Min.) Erhitzen bis zur Rotglut nicht aufgehoben, sondern nur wenig vermindert. Das aus aktivem Sulfat hergestellte Sulfid ist inaktiv, dagegen ist das daraus regenerierte Sulfat deutlich aktiv. Jodid, welches aus aktivem Sulfat gewonnen wird, fluoresciert grün nach der Einwirkung von Kathodenstrahlen; auf die Platte ist es ohne Wirkung. Ein ähnlicher Erfolg chemischer Umwandlung auf die Aktivierbarkeit zeigt sich, wenn Sulfat zum Teil in Sulfid übergeführt wird. Das Produkt fluoresciert etwa zwei Minuten lang nach Einwirkung von Kathodenstrahlen mit weissem Lichte, ist dagegen auf die Platte gebracht fast unwirksam. Das daraus hergestellte Sulfat ist wieder aktiv. Die Verff. heben besonders hervor, dass die Radioaktivität sich durch die lange Dauer der Wirksamkeit von der nur einige Minuten währenden sichtbaren Fluorescenz unterscheide.

Aluminiumblech, von 1 mm Dicke, Glas und eine Kautschukplatte sind durchlässig, Kupfer-, Blei-, Zinkblech oder eine Bromsilbergelatineplatte heben die Wirkungen auf lichtempfindliche Platten auf. — Auf das Elektroskop haben die aktiven Präparate die gleiche Wirkung wie Becquerelstrahlen und ultraviolettes Licht. — Aktives Bleisulfat fluoresciert im Anodenlichte weiss und ist eher kräftiger aktiv. Die Verff. vermuten nach ihren Ergebnissen, dass durch Anoden- oder Kathodenstrahlen ein Schwingungszustand erzeugt wird, der den Atomen des aktivierbaren Metalles eigentümlich ist. *W. Böttger.*

---

56. Eine Modifikation des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung von C. N. Riiber (Ber. **34**, 1060—1064. 1901). Der Vorteil der Veränderung des Apparates besteht darin, dass man die Bestimmungen mit kleineren Mengen von Lösungsmitteln ausführen kann. Dies wird durch Zurückleitung der kondensierten Dämpfe in den Siedekolben erreicht. Zur Ausführung einer Bestimmung werden 70 ccm Lösungsmittel benötigt, doch sind bisweilen auch 30 ccm ausreichend. Die Ablesungen der Siedetemperatur der Lösung wurden nach demselben Zeitraume vorgenommen, nach welchem bei dem Versuche mit dem reinen Lösungsmittel Konstanz der Temperatur eingetreten war. Die Ausführung einer Bestimmung des Siedepunktes für Lösungsmittel und Lösung beansprucht eine halbe Stunde. Der Apparat wird von Max Stuhl, Berlin NW., Philippstrasse 22, geliefert (vergl. **40**, 144. 1902). *W. Böttger.*

---

57. Quantitative Bestimmung des Ozons von A. Ladenburg und R. Quasey (Ber. **34**, 1184—1188. 1901). Bei der Absorption von Ozon durch eine angesäuerte Lösung von Kaliumjodid werden zu hohe Werte erhalten, ausserdem tritt regelmässig Nachbläuung ein. Richtige Werte, d. h. solche, die mit den durch Wägung ermittelten übereinstimmen, erhält man aber (entgegen den Angaben von Brunck) wenn das Ozon durch eine neutrale Lösung absorbiert und erst dann das der angewendeten Jodkaliummenge entsprechende Volum verdünnter Schwefelsäure zugegeben wird. Die Verff. vermuten, dass die Abweichungen auf einer katalytischen Wirkung des Ozons auf die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff oder auf einer Nebenreaktion beruhen, bei welcher gleichzeitig Wasserstoffoxyd entsteht. Auf die Entscheidung dieser und anderer Fragen werden die Verff. zurückkommen. *W. Böttger.*

---

58. Über die Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die spezifische Drehung von weinsauren Salzen von Herrmann Itzig (Ber. **34**, 1372—1380. 1901). Diese Untersuchung schliesst sich an die frühere (**38**, 372. 1901) von Rosenheim und Itzig an. Durch die hier mitgeteilten Versuche, die den Einfluss von Natriummolybdat, Ammoniumparamolybdat, Natriumwolframat und -parawolframat auf das Drehungsvermögen von Natriumhydrotartrat betrafen, wurde festgestellt, dass das Drehungsvermögen erheblich gesteigert wird. Das Maximum zeigt eine Lösung, welche auf zwei Verbindungsgewichte Alkaliion ein Verbindungsgewicht Tartration (aktuelles und potentielles) enthält. Die sauren Salze dieser Säuren sind in dieser Beziehung wirksamer als die neutralen. — Das Drehungsvermögen von Natriumkaliumtartrat wird durch neutrales Natriummolybdat nicht gesteigert, dagegen sehr erheblich durch saures Ammoniummolybdat und Natriumparawolframat. Das Maximum entspricht keinem einfachen Verhältnisse der Komponenten. Die gleiche Wirkung des sauren Ammoniummolybdats tritt beim Kaliumantimonyltartrat in die Erscheinung, während neutrales Molybdat eine Erniedrigung des Drehungsvermögens bewirkt. Der Verf. schliesst daraus, dass die erstere Wirkung auf der Bildung komplexer Antimonylweinsäure beruht, der vermindernde Einfluss ist eine Folge der Zersetzung der Antimonylweinsäure, die sich auch durch Abscheidung von antimoniger Säure zu erkennen giebt.

Entsprechende Wirkungen von Molybdaten und Wolframaten auf die Drehung des Traubenzuckers und der Diacetylweinsäure wurden nicht beobachtet.

Molybdänsäure bewirkt eine erhebliche Steigerung der Drehung des Natriumhydrotartrats und des Natriumkaliumtartrats, und zwar ist der Einfluss im ersten Falle grösser. Das Maximum entspricht dem Verhältnis $1\,NaHC_4H_4O_6 : 2\,MoO_3$, resp. $1\,KNaC_4H_4O_6 : 1\,MoO_3$. *W. Böttger.*

---

59. Die Löslichkeit der Gase in Wasser, 3. Abhandlung von L. C. Winkler (Ber. **34**, 1408—1422. 1901). Luft. Aus den früheren Bestimmungen der Löslichkeitsverhältnisse des Stickstoffs und des Sauerstoffs hat der Verf. folgende Absorptionskoëffizienten berechnet, die nicht unwesentlich grösser als die von Bunsen berechneten sind. Die Absorptionskoëffizienten sind bei:

0	5	10	15	20°
0·02881	0·02543	0·02264	0·02045	0·01869

Die Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts (n) der gelösten Luft von der Temperatur zwischen 0—100° wird durch die Gleichung: $n = 35{\cdot}47 - 0{\cdot}0338\,t$ ausgedrückt. Das Stickoxyd wurde durch Wechselwirkung von salpetriger Säure und Jodwasserstoff gewonnen und mit Natronlauge gewaschen. Bei den Bestimmungen wurde auf die chemische Wechselwirkung mit dem Lösungswasser Rücksicht genommen. Die Mittelwerte der Absorptionskoëffizienten sind bei:

0·07	10·02	20·02	30·01	39·96	50·04	70·05°
0·07367	0·05706	0·04704	0·04003	0·03509	0·03151	0·02809

Für Kohlenoxyd, das aus Natrium-, resp. Bleiformiat und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt und mit Lauge gewaschen wurde, wurden folgende Werte erhalten bei:

0·10	10·04	20·01	30·04	39·88	49·98	79·97°
0·03529	0·02813	0·02319	0·01997	0·01777	0·01615	0·01430

Bei höheren Temperaturen tritt eine chemische Wechselwirkung mit Wasser in die Erscheinung. Die Werte von Bunsen weichen um mehrere Prozente ab.

Für Methan, das durch Zersetzen von Zinkmethyl mit luftfreiem Wasser dargestellt und durch Leiten über ausgeglühte Holzkohle gereinigt wurde, führt der Verf. folgende Mittelwerte an, bei:

0·27	9·99	20·01	30·02	40·02	50·03	70·02°
0·05519	0·04178	0·03307	0·02761	0·02368	0·02133	0·01825

Äthan, aus Zinkäthyl durch Zersetzen mit luftfreiem Wasser, ergab folgende Werte bei:

0·36	10·03	20·00	30·00	39·98	50·00	70·00°
0·09728	0·06553	0·04724	0·03624	0·02916	0·02459	0·01948

W. Böttger.

---

60. Über die Uranooxalsäure von V. Kohlschütter und H. Rossi (Ber. **34**, 1472—1479. 1901). Durch Oxalsäure wird aus einer Lösung, die Uranosalz enthält, ein grüner krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung: $U(CO_2)_4 . 6\,H_2O$ gefällt, der in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich ist. In Alkali- oder Ammoniumoxalat ist der Niederschlag löslich, indem sich das entsprechende Salz einer Uranooxalsäure, $U(CO_2 . CO_2R)_4$, bildet. Die Lösungen dieser Salze sind ziemlich beständig gegen Luftsauerstoff. Die entsprechende Säure konnte nicht gewonnen werden. Die Beständigkeit von Uranosalzen findet sich besonders ausgeprägt bei den Sulfiten, Phosphiten und Hypophosphiten. — In analytischer Hinsicht ist die Schwerlöslichkeit des Uranooxalats zur Trennung von Urano- und Uranylsalzen von Bedeutung. *W. Böttger.*

---

61. Über die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trockenes Kaliumpersulfat von A. Bach (Ber. **34**, 1520—1522. 1901). Bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat entsteht eine Flüssigkeit, die bei der Titration mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in wasserfreier Schwefelsäure das 1·31 fache von dem dem Verbrauch an $KMnO_4$ entsprechenden Volum Sauerstoff entwickelt. Bei kurzer Einwirkungsdauer hat Wasser nach früheren Versuchen auf diese Verhältnisse keinen wesentlichen Einfluss. Der Verf. bringt diese Erscheinung mit der Bildung einer höheren Persäure in Zusammenhang, die die Eigenschaften einer Wasserstoffperoxydlösung, z. B. auch das entsprechende Verhalten gegen Titansäure zeigt. Nach dem Verdünnen mit Wasser tritt die Titanreaktion nicht mehr ein. *W. Böttger.*

---

62. Alkoholische Gärung ohne Hefezellen von Eduard Buchner und Rudolf Rapp (Ber. **34**, 1523—1530. 1901). Von den hier mitgeteilten Versuchen dürften besonders die Ergebnisse der auf die Ermittelung des Einflusses von Salzzusätzen auf die Gärkraft von Presssaft von Interesse sein. KCl und NH_4Cl beeinträchtigen die Gärkraft zwar wenig, aber doch deutlich; die Sulfate von Natrium, Ammonium und Magnesium, ferner Natriumnitrat wirken etwa doppelt so stark hemmend. Besonders ausgesprochen ist diese Wirkung beim Calciumchlorid, während Baryumchlorid kaum einen Einfluss erkennen lässt. Die verschieden starke Wirkung von gleichprozentigen Lösungen von $CaCl_2$, resp. $BaCl_2$ steht jedenfalls

nicht nur mit den verschiedenen Werten der Formelgewichte in Zusammenhang. Borax wirkt auch deutlich hemmend. Die Versuche wurden mit Rohr- und Traubenzucker angestellt. Die Verff. vermuten, dass diese Erscheinungen auf einer Änderung des kolloidalen Zustandes der Enzyme beruhen. *W. Böttger.*

---

63. Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers von H. Euler (Ber. 34, 1568—1572. 1901). Eine Beantwortung der Einwände von Lippmann (38, 510. 1901), deren Inhalt schon in der Abhandlung des Verf. (36, 641. 1901) enthalten ist. *W. Böttger.*

---

64. Über die Hydrate des Chromchlorids von A. Werner und Al. Gubser (Ber. 34, 1579—1604. 1901). Die Untersuchung ist auf die nähere Ermittelung der Beziehungen zwischen den violetten und grünen Chromsalzen gerichtet. Die Verff. haben zu diesem Behufe die Chloride gewählt, weil von diesen die entsprechenden Hydrate im festen Zustande bekannt sind. Vom Chromchlorid sind vier Hydrate bekannt, eins mit $10\, H_2O$, das nur unterhalb $+ 6^0$ entsteht, zwei mit $6\, H_2O$, ein grünes und ein graublaues, und eins mit $4\, H_2O$. Das graublaue Hydrat giebt violette Lösungen und wird aus diesem Grunde auch als violettes Hydrat bezeichnet. Die Lösungen der beiden Hexahydrate zeigen ziemlich verschiedenes Verhalten. Nach Gefrierpunktsbestimmungen ist das graublaue Chlorid in der Lösung in vier Ionen zerfallen, das grüne dagegen (zunächst) in zwei. Die frisch bereiteten grünen Lösungen unterscheiden sich auch hinsichtlich der Leitfähigkeit von den violetten Lösungen, indessen ändert sich die Leitfähigkeit der grünen Lösungen mit der Zeit, bis sie den Wert der violetten Lösungen erreicht hat. Die Leitfähigkeit der blauen Lösungen ändert sich nicht mit der Zeit. Beim Erwärmen auf $60—80^0$ geht die blaue Farbe der Lösung in grün über; mit dieser Erscheinung liess sich indessen keine dauernde Änderung des Zustandes der Lösung feststellen. — Das verschiedene Verhalten der grünen und blauen Lösungen hinsichtlich der Dissociation liess sich auch durch chemische Mittel nachweisen, indem sich aus den grünen Lösungen nur $^1/_3$ des Chlors bei angemessenen Bedingungen (0^0) durch $Ag^{\cdot}$ fällen lässt.

Das Tetrahydrat, das durch Entwässerung des grünen Hexahydrats entsteht, giebt Lösungen, deren Eigenschaften mit denen des grünen Hydrats übereinstimmen. Die Verff. vermuten daher, dass dem Kation die Zusammensetzung $CrCl_2(OH_2)_4$ zukommt. Zu dieser Annahme führen besonders die Existenz und das Verhalten von entsprechenden Verbindungen des Kobaltchlorids, die Ammoniak an Stelle von Wasser enthalten.

Die Beziehungen zwischen den beiden Hexahydraten bringen die Verff. durch das Schema:

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ (grünblaues Salz) $\rightleftarrows$ $[CrCl_2(OH_2)_4]\ Cl + 2\, H_2O$ (grünes Salz)

zum Ausdruck, das u. a. erkennen lässt, dass die Lösungen des grünen Hexa- und des Tetrahydrats (s. oben) das gleiche Kation enthalten. Als ein weiteres Argument für die Formulierung wird die Thatsache angesehen, dass sich vom grünen Hydrat Doppelsalze ableiten, die für zwei H_2O zwei Verbindungsgewichte $CsCl$, $RbCl$ oder $LiCl$ enthalten. Für den oben erörterten Fall der Isomerie zwischen den beiden Hexahydraten schlagen die Verfasser die Bezeichnung „Hydratisomerie" vor. *W. Böttger.*

---

65. Die Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse von O. Brunck (Ber. **34**, 1604—1609. 1901). Der Verf. teilt die Ergebnisse von Versuchen über die elektrische Abscheidung des Silbers aus einer Lösung mit, die die komplexen Silber- und Kupfercyanide enthält. Die Trennung kann mit gutem Erfolge mit grösseren Spannungen als nach Freudenberg (bis 4 Volt) durchgeführt werden, wenn die Lösung auf 100 ccm etwa 2 g Kaliumcyanid mehr als die zur Bildung der komplexen Cyanide benötigte Menge enthält (die Mengen von Silber schwanken zwischen 0·0485 und 0·2425 g, die von Kupfer zwischen 0·1287—0·4292 g). Die Abscheidung von Zersetzungsprodukten des Kaliumcyanids wird durch Zusatz von etwas Kaliumhydroxyd verhindert. Die Fällung des Kupfers geschieht besser nach Zersetzung des komplexen Cyanids. *W. Böttger.*

---

66. Über die Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbazol und einige neue Carbazolderivate von Otto Ruff und Victor Stein (Ber. **34**, 1668—1684. 1901). Die Untersuchung wurde mit der Absicht unternommen, die Brauchbarkeit von Diazoverbindungen zu photographischen Zwecken genauer zu studieren, nachdem sich herausgestellt hatte, dass Papier, das mit einer Lösung von Diazocarbazol oberflächlich getränkt wird, durch Belichten die Eigenschaft, mit Phenolen oder Aminen zu kuppeln, verliert. Am geeignetsten zu den Versuchen erwies sich das im Dunkeln ziemlich beständige, aber ebenso lichtempfindliche Chlorzinkdoppelsalz des Diazocarbazols und das carbazoldiazosulfonsaure Natrium. Die Ermittelung des Einflusses verschiedener Substituenten in gleicher Stellung im Benzolkern ergab, dass bei parasubstituiertem Diazobenzolchlorid die Lichtempfindlichkeit durch negative Substituenten erhöht wird. Chlor verhält sich wie ein positiver Substituent. Der Einfluss gleicher Substituenten in verschiedener Stellung äussert sich z. B. bei der Nitrogruppe so, dass die orthoständige Nitrogruppe am kräftigsten verstärkend wirkt, weniger kräftig die paraständige, und am schwächsten wirkt die Nitrogruppe in Metastellung. Die schwächende Wirkung der Methylgruppe ordnet sich nach der Stellung zur Diazogruppe in dieselbe Reihe, derart, dass die orthoständige Methylgruppe am meisten schwächend wirkt. Die Lichtempfindlichkeit wurde nach den Zeitintervallen bemessen, nach denen Papierstreifen, welche mit äquimolekularen Lösungen der verschiedenen Diazoverbindungen bestrichen waren, und die nach dem Trocknen verschieden gleiche Zeiträume hindurch der Lichtwirkung ausgesetzt wurden, bei einer Verlängerung der Einwirkungsdauer keine sichtbare Vermehrung der Lichtwirkung zeigten. — Hinsichtlich des Einflusses verschiedener Kerne ergab sich, dass die Lichtempfindlichkeit mit der Zahl der in den Kernen enthaltenen Atome zunimmt.

Wegen der Einzelheiten über die Herstellung photographischer Kopien muss auf das Original verwiesen werden. *W. Böttger.*

---

67. Über stereoisomere Kobaltverbindungen von Alfr. Werner (Ber. **34**, 1705—1719. 1901). Die Untersuchung ist der Entscheidung der Frage gewidmet, ob die bekannten Isomeriefälle der Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze $(CoCl_2en_2)X$ (en bedeutet Äthylendiamin), der Dinitritotetraminsalze $(Co(NO_2)_2(NH_3)_4)X$ und schliesslich der Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze $(Co(NO_2)_2(en)_2)X$ auf Konstitu-

tionsverschiedenheiten beruhen, wie Jörgensen annimmt, oder ob es sich hier um Fälle räumlicher Isomerie analog den bekannten Beispielen aus der organischen Chemie handelt. Der Verf. hält auf Grund der in dieser Abhandlung und in den darauf folgenden beschriebenen Beziehungen, deren nähere Erörterung hier unterbleiben muss, nur die zweite Annahme für ausreichend und berechtigt.

W. Böttger.

---

68. Über das Verhalten der drei Arabinosen im Tierkörper von C. Neuberg und J. Wohlgemuth (Ber. 34, 1745—1749. 1901). Die Verff. teilen einige Versuche über die verschiedene Verbrennung der *r*-, *d*- und *l*-Arabinose im Kaninchenkörper mit, die ergeben haben, dass bei der Darreichung per os oder bei subkutaner Einspritzung eine Bevorzugung der *l*-Arabinose und demgemäss auch eine teilweise Spaltung der *r*-Arabinose zu beobachten ist. Die Unterschiede treten zurück, wenn die Zucker in die Ohrvene eingespritzt werden. Die verschiedene Reaktion der einzelnen Isomeren konnte auch hinsichtlich der Glykogenbildung konstatiert werden. *W. Böttger.*

---

69. Über Triboluminescenz von L. Tschugaeff (Ber. 34, 1820—1825. 1901). Nach der Intensität der Leuchterscheinung beim Zerreiben einer grossen Zahl von Verbindungen ordnet der Verf. die verschiedenen Stoffe in vier Gruppen. Die Einordnung erfolgt nach qualitativen Schätzungen. Die typischen Stoffe, auf die die Luminescenz der anderen bezogen wird, sind (nach abnehmender Intensität geordnet): Urannitrat, Weinsäure und Ammoniumoxalat. Die Stoffe, die noch schwächer als Ammoniumoxalat leuchten, werden zur vierten Gruppe gerechnet. Von den Beobachtungen des Verf. sind folgende Ergebnisse hervorzuheben. Die Triboluminescenz ist bei organischen Verbindungen weit häufiger als bei anorganischen. Besonders aromatische und hydroaromatische Verbindungen zeigen die Erscheinung häufig und intensiv. Einzelne Gruppen: Hydroxyl und Karbonyl, ferner tertiär und sekundär gebundener Stickstoff scheinen für das Auftreten förderlich zu sein. Dementsprechend sind Alkaloide sehr häufig luminescenzfähig. Am häufigsten tritt die Triboluminescenz des zweiten und dritten Grades auf, nur wenige, z. B. Sorbit, *p*-Oxybenzoësäure gehören zur vierten Gruppe. Repräsentanten der ersten Gruppe sind: Chininvalerat, Cocaïnsalicylat, Cinchonamin, Cumarin und salzsaures Anilin. Die Farbe des ausgesandten Lichtes ist sehr verschieden, Cumarin leuchtet mit weisser, Urannitrat und -acetat mit grünlicher und das Anilinchlorhydrat mit violetter Farbe. Das Leuchten dauert meistens nur so lange, als die auf den Krystall ausgeübte Wirkung, indessen giebt es auch Stoffe, z. B. Acetanilid und Sulfanilsäure, bei denen ein deutliches Nachleuchten zu bemerken ist. Ferner hat sich bei einer Anzahl optisch aktiver Stoffe der von Andreocci betonte Zusammenhang zwischen der optischen Aktivität und dem Leuchtvermögen bestätigt, der darin besteht, dass von optisch Isomeren nur die Antipoden triboluminescenzfähig sind, die racemische Verbindung dagegen nicht.

W. Böttger.

---

70. Ein neues Hydrat des neutralen Natriumchromats von H. Salkowski (Ber. 34, 1947—1950. 1901). Die Befunde von Mylius und Funk (37, 245. 1901) sind dahin zu ergänzen, dass es ausser dem Deka- und Tetrahydrat noch ein Hexahydrat giebt, dessen Existenzbereich in Berührung mit der wässerigen Lö-

sung nach den Schnittpunkten der Löslichkeitskurven zwischen etwa 19·8 und 26·6° liegt. Das Hydrat krystallisiert in rhombischen Tafeln, an trockener Zimmerluft verwittert es und wird trübe. *W. Böttger.*

---

71. Chemische Lichtwirkungen von Giacomo Ciamician und P. Silber (Ber. **34**, 2040—2046. 1901). *o*-Nitrobenzaldehyd erfährt im Lichte eine merkwürdige Umwandlung in *o*-Nitrosobenzoësäure. Je nach der Natur des verwendeten Lösungsmittels vollzieht sich die Umwandlung verschieden rasch. Benzol ist in dieser Hinsicht besonders wirksam, etwas langsamer findet die Umsetzung in Äther- und Acetonlösungen statt. Bei Verwendung von (Methyl- oder Äthyl-) Alkoholen entstehen die entsprechenden Ester. Paraldehyd als Lösungsmittel giebt die Säure und ein Nebenprodukt, die isomeren (*m*- und *p*-) Nitrobenzaldehyde verhalten sich ganz abweichend; bei der *m*-Verbindung tritt besonders leicht Verharzung ein. *W. Böttger.*

---

72. Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür von C. Zengelis (Ber. **34**, 2046—2050. 1901). Als Indikator bei diesem Verfahren hat der Verf. mit gutem Erfolge Natriummolybdat benutzt. Die Anwendung beruht darauf, dass der Überschuss von Zinnchlorür das Molybdat unter Bildung von Molybdänblau reduziert. Eine merkwürdige Beobachtung ist die, dass eine mit einem Überschuss von Salpetersäure bereitete Lösung nach einiger Zeit (1—2 Wochen) diese Wirkung verliert. Dagegen erlangt die Lösung die Reaktionsfähigkeit sofort wieder, wenn derselben eine Spur eines Phosphats, Arseniats oder Antimoniats zugesetzt wird. *W. Böttger.*

---

73. Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt von Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky (Ber. **34**, 2050—2057. 1901). Kobaltion bildet mit Rhodanion ein komplexes Ion $Co(CNS)_4''$, dessen Alkalisalze in organischen Lösungsmitteln erheblich leichter löslich sind als die entsprechenden Nickelsalze. Die Verfasser benutzen zur Trennung ein Äther-Amylalkoholgemisch. Die hier mitgeteilten Versuche betreffen die Ermittelung der für eine erfolgreiche Durchführung erforderlichen Bedingungen.

W. Böttger.

---

74. Über die Strahlung des Quecksilbers im magnetischen Felde von C. Runge und F. Paschen (Anh. z. d. Abhandl. der Kgl. Preuss. Akad. der Wiss. zu Berlin 1902, 18 S.). Von T. Preston ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass die im magnetischen Felde eintretende Veränderung der Spektrallinien alle Linien derselben Serie gleichartig treffe. Die Verff. haben durch photographische Aufnahmen des Quecksilberspektrums diese Frage einer genauen Untersuchung unterzogen, welche zu dem Ergebnis führte, dass in der That die Linien derselben Serie, d. h. diejenigen, welche durch die gleiche Formel mittels Einsetzung der ganzen Zahlen dargestellt werden, in demselben Felde in gleicher Weise zerlegt werden, während die verschiedenen Serien angehörigen Linien verschiedenartige Zerlegung erfahren. Es liegt hier also ein Hilfsmittel vor, um die Zugehörigkeit gegebener Linien zu bestimmten Serien zu prüfen, wenn auch freilich die prak-

tische Anwendung dieses Mittels noch erheblichen experimentellen Schwierigkeiten unterliegt.

Ferner wurde festgestellt, dass bei wechselnder Feldstärke die Zerlegung der Feldstärke proportional erfolgt, unabhängig von dem spezifischen Werte der Zerlegung, der durch die Serie bestimmt wird. *W. O.*

Bücherschau.

A Textbook of Inorganic Chemistry by A. F. Hollemann. Rendered in English by H. C. Cooper. 458 S. New-York, J. Wiley & Sons 1902.

Die vorliegende englische Übersetzung des trefflichen Lehrbuches von Hollemann, dessen besondere Verdienste bereits nach der deutschen Ausgabe (**34**, 382) gewürdigt worden sind, zeigt, dass das Bedürfnis nach der Einführung der neueren Fortschritte der allgemeinen Chemie in den elementaren Unterricht dieser Wissenschaft auch bei den englisch sprechenden Völkern empfunden wird. Es ist nicht daran zu zweifeln, dass auch in der neuen Gestalt das Buch seine Vorzüge geltend machen wird.

Gegenüber der deutschen Ausgabe von 1900 ist die englische Übersetzung an vielen Stellen überarbeitet und verbessert worden, woran nicht nur der Verfasser beteiligt ist, sondern auch, nach dessen Angabe, der Übersetzer. Man darf dem Werke auch in dieser Form mit Sicherheit eine günstige Aufnahme und weitgehende Wirkung voraussagen. *W. O.*

The Elements of Physical Chemistry by J. L. R. Morgan. 2d edition, revised and enlarged. 352 S. New-York, J. Wiley & Sons 1902.

Auch dieses Werk ist bereits (**30**, 383) nach seiner ersten Auflage gekennzeichnet worden. Die seinerzeit bemerkte Ungenauigkeit in der Aufstellung der fundamentalen Begriffe ist nur teilweise beseitigt worden. Bereits auf S. 2 findet sich eine den Anfänger notwendig verwirrende Verwechselung, indem ein Grammzentimeter als gleich 980·1 Dynen (statt Erg) bezeichnet wird. Dies ist nicht der einzige derartige Fehler. Der Verfasser hätte wohl gethan, wenn er sein Buch vor der Verabschiedung der letzten Korrektur von einem durchgebildeten Physiker hätte durchsehen lassen. *W. O.*

Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften, zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden von H. J. Hamburger. Bd. 1: Physikalisch-chemische Grundlagen und Methoden. Die Beziehungen zur Physiologie und Pathologie des Blutes. XIII + 539 S. Wiesbaden, J. F. Bergmann 1902. Preis M. 16.—.

Das vorliegende Werk ist sicher, einer warmen und dankbaren Aufnahme zu begegnen. Von allen Forschern, deren Arbeitsgebiet durch die neuere Entwickelung der allgemeinen Chemie beeinflusst wird, sind es wohl die Physiologen und Mediziner, welche am ehesten die Fortschritte erkannt haben, die ihnen durch die neuen Hilfsmittel ermöglicht werden. Es ist dies natürlich genug, denn wir verdanken umgekehrt den Physiologen die entscheidenden Anregungen für unsere

Entwickelung; es braucht nur an die Namen Pfeffer und de Vries erinnert zu werden. Auch der Verfasser des vorliegenden Werkes hat schon zu sehr früher Zeit Arbeiten auf dem Gebiete der Osmose veröffentlicht und dadurch gewisse Seiten des durch van't Hoff bewirkten Fortschrittes vorbereitet, so dass man von seiner Hand ein durchaus auf der Höhe stehendes Werk zu erwarten berechtigt ist.

Der Inhalt des vorliegenden ersten Bandes zerfällt in zwei Teile, von denen der erste die allgemeine Grundlegung der fundamentalen Lehren enthält. Nach einer übersichtlichen Zusammenfassung, welche den Leser zweckmässig mit den allgemeinen Umrissen der Thatbestände vertraut macht, beginnt die Behandlung der Einzelheiten nach folgender Anordnung: 1. Wasseranziehende Kraft; isotonische Koëffizienten. 2. Theorie des osmotischen Druckes. 3. Theorie der elektrolytischen Dissociation; Ionenlehre. 4. Erscheinungen und Thatsachen im Lichte der Theorie von der elektrolytischen Dissociation. 5. Physikalisch-chemische Methoden (Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit, Geschwindigkeit der Osmose).

Der zweite Teil enthält die vom Gesichtspunkte der genannten Theorien aus unternommenen Untersuchungen über das Blut, und zwar nicht nur die wohlbekannten eigenen Messungen des Verfassers, sondern eine kritische Zusammenstellung aller in diesen Gebieten veröffentlichten Arbeiten. Sie werden in drei Gruppen geordnet, je nachdem sie sich auf die roten und die weissen Blutkörperchen und auf das Serum beziehen.

Einem Manne gegenüber, dessen Arbeit auf dem dargestellten Gebiete massgebend gewesen ist, darf der Berichterstatter das Recht der Kritik auf diesem Gebiete nicht in Anspruch nehmen. Soll ein Wunsch ausgesprochen werden, so ist es der, dass neben den im ersten Teile behandelten Methoden auch andere (z. B. die Messung elektromotorischer Kräfte und dergl.) an gegebener Stelle ebenso sachgemässe und eingehende Berücksichtigung finden möchten. Bei der ungeheueren Verwickelung der physiologischen Probleme können die Hilfsmittel zur Fragenbeantwortung gar nicht mannigfaltig und verschiedenartig genug sein. Tritt doch schon in diesem Bande an verschiedenen Stellen hervor, wie schwierig die Deutung der Messungsergebnisse am physiologischen Objekt sich auch in Fällen erweist, wo das einfachere physikochemische Objekt grundsätzlich keine besonderen Schwierigkeiten macht.

Schliesslich soll nicht unterlassen werden, auch die „reinen" Physikochemiker zu einem eingehenden Studium des vorliegenden Werkes anzuregen. Ist uns allen doch in frischer Erinnerung, dass die führenden Thatsachen der neuen Entwickelung bei Gelegenheit physiologischer Forschungen gefunden worden sind. Wer weiss, welche Schätze dessen noch harren, der mit offenem, unvoreingenommenem Auge an die vielen „Unerklärlichkeiten" der physiologischen Beobachtungen herantritt. *W. O.*

Scheikundig Jaarboekje voor Nederland, Belgie en Nederl. Indie 1902, onder Redactie van Jorissen, van Ketel, Prinsen Geerlings, Reicher, Rutten, Vandervelde. 3. Jaargang, Middelharnis, Flakkee. 291 S. 1902.

Diese niederländische Nachbildung des deutschen Chemikerkalenders zeichnet sich durch eine sehr moderne Bearbeitung aus. Die Tabellen sind gut gewählt und enthalten nicht die vielen zweck- und sinnlos gewordenen Überreste vergangener wissenschaftlicher Zeiten, welche in ähnlichen Werken so oft anzutreffen

sind. Dagegen sind beispielsweise Tabellen über Affinitätskonstanten organischer Säuren und Regeln über die Prüfung massanalytischer Geräte gegeben, aus denen man ersehen kann, mit welcher Aufmerksamkeit die Herausgeber die Entwickelung der Chemie nach ihrer theoretischen wie praktischen Seite verfolgen.

Dem Büchlein ist ein zwar technisch nicht einwandfrei ausgeführtes, aber doch lebendig wirkendes Bildnis des verdienten Leidener Chemikers van Bemmelen beigegeben. *W. O.*

Elementary Principles in Statistical Mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics by J. Willard Gibbs. XVIII + 207 S. New-York, Ch. Sribners Sons. London, E. Arnold 1902.

Mit dem lebhaftesten Interesse wird jeder Jünger unserer Wissenschaft das vorliegende Buch in die Hand nehmen, in welchem ein Mann nach langer Pause seine Stimme vernehmen lässt, den wir als einen unserer gedankenreichsten und zuverlässigsten Führer zu verehren uns gewöhnt haben. Und das Interesse wird noch gesteigert, wenn man sieht, dass er das Wort in einer der schwierigsten und umstrittensten Fragen der heutigen Wissenschaft genommen hat, in einer Frage, die im engsten Zusammenhange mit unserer gesamten wissenschaftlichen Weltauffassung steht. In einem derartigen Falle kann der Berichterstatter nicht besser thun, als den Verfasser selbst reden zu lassen, und so sei die Vorrede des Werkes an dieser Stelle mitgeteilt.

„Der übliche Gesichtspunkt beim Studium der Mechanik ist der, bei welchem das Augenmerk wesentlich auf die Änderungen gerichtet ist, welche im Laufe der Zeit in einem gegebenen Gebilde stattfinden. Die Hauptaufgabe ist die Bestimmung des Zustandes des Gebildes bezüglich der Konfiguration und der Geschwindigkeiten zu einer vorgeschriebenen Zeit, wenn der Zustand in diesen Beziehungen für irgend eine Zeit gegeben war, und die fundamentalen Gleichungen sind die, welche die stetig verlaufenden Änderungen darstellen, die in dem Gebilde stattfinden. Untersuchungen solcher Art werden oft vereinfacht, wenn Zustände des Gebildes betrachtet werden, die von denen verschieden sind, durch die das Gebilde wirklich geht oder zu gehen angenommen wird, doch wird unsere Aufmerksamkeit gewöhnlich nicht über Bedingungen hinausgeführt, die unendlich wenig verschieden sind von denen, die wir als die wirklichen ansehen.

Für gewisse Zwecke wird aber eine weitere Auffassung der Aufgabe wünschenswert. Wir können uns eine grosse Anzahl von Gebilden gleicher Natur aber verschieden nach Konfiguration und Geschwindigkeiten, die in einem gegebenen Augenblicke bestehen, vorstellen, die nicht unendlich wenig voneinander verschieden sind, sondern möglicherweise das ganze Gebiet der denkbaren Kombinationen von Konfiguration und Geschwindigkeit umfassen. Und hier können wir uns die Aufgabe stellen, nicht einem einzelnen Gebilde durch seine aufeinanderfolgenden Konfigurationen nachzugehen, sondern zu bestimmen, wie sich die Gesamtzahl der Gebilde unter die verschiedenen denkbaren Konfigurationen und Geschwindigkeiten zu einer gegebenen Zeit verteilt, wenn die Verteilung für eine bestimmte Zeit gegeben war. Die fundamentale Gleichung für diese Untersuchung wird die zeitliche Änderung in der Anzahl der Gebilde angeben, die zwischen unendlich kleinen Grenzen von Konfiguration und Geschwindigkeit befindlich sind.

Derartige Untersuchungen sind von Maxwell statistische genannt worden. Sie gehören einem Gebiete der Mechanik an, das seine Entstehung dem Wunsche

verdankt, die Gesetze der Thermodynamik aus mechanischen Prinzipien zu erklären, und als dessen erste Begründer Clausius, Maxwell und Boltzmann zu nennen sind. Die ersten Untersuchungen in diesem Gebiete hatten allerdings ein etwas engeres Ziel als das bezeichnete, denn sie bezogen sich nicht sowohl auf unabhängige Gebilde, als vielmehr auf die Partikeln eines Gebildes. Die statistischen Untersuchungen wurden zunächst auf die Phasen[1]) (oder Zustände bezüglich Konfiguration und Geschwindigkeiten) gerichtet, die sich in einem Gebilde zeitlich folgen. Die ausdrückliche Betrachtung einer grossen Anzahl von Gebilden und von deren Phasenverteilung, ferner der Dauer oder Veränderlichkeit dieser Verteilung in der Zeit findet sich wohl zuerst in Boltzmanns Abhandlung: „Über den Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jakobis Prinzip des letzten Multiplikators" (1871).

Wenn aber auch geschichtlich die statistische Mechanik ihre Entstehung aus thermodynamischen Anlässen genommen hat, so scheint sie doch einer unabhängigen Entwickelung durchaus würdig, sowohl wegen der Eleganz und Einfachheit ihrer Prinzipien, wie deshalb, weil sie neue Resultate ergiebt und alte Wahrheiten in neuem Lichte erscheinen lässt auch in Gebieten, die ganz ausserhalb der Thermodynamik liegen. Ausserdem scheint das gesonderte Studium dieses Teils der Mechanik die beste Unterlage für das Studium der rationellen Thermodynamik und der Molekularmechanik zu liefern.

Die Gesetze der Thermodynamik, wie sie erfahrungsgemäss bestimmt sind, stellen das angenäherte und wahrscheinliche Verhalten von Gebilden dar, die aus einer sehr grossen Anzahl von Teilchen bestehen, oder besser, sie stellen die Gesetze der Mechanik derartiger Gebilde dar, wie sie solchen Wesen erscheinen, deren Feinheit der Wahrnehmung nicht ausreicht, um Grössen von der Ordnung ihrer einzelnen Teile zu erkennen, und welche ihre Versuche nicht oft genug wiederholen können, um die wahrscheinlichsten Resultate zu erhalten. Die Gesetze der statistischen Mechanik finden ihre Anwendung auf konservative Gebilde von jedem beliebigen Grade der Freiheit und sind exakt. Dies macht ihre Aufstellung nicht schwieriger als die der angenäherten Gesetze für Gebilde mit sehr vielen Freiheiten, oder für begrenzte Klassen solcher Gebilde. Eher ist das Umgekehrte der Fall, denn unsere Aufmerksamkeit wird nicht von Wesentlichem durch die Besonderheiten des betrachteten Gebildes abgelenkt, und wir brauchen uns nicht mit der Frage zu befassen, ob die Wirkung der vernachlässigten Grössen und Umstände im Resultat vernachlässigt werden darf. Die Gesetze der Thermodynamik lassen sich leicht aus den Prinzipien der statistischen Mechanik entwickeln, deren unvollkommener Ausdruck sie sind, aber diese stellen einen einigermassen blinden Führer beim Suchen nach jenen Gesetzen dar. Dies ist vielleicht die Hauptursache für den langsamen Fortschritt der rationellen Thermodynamik, verglichen mit der rapiden Entwickelung der Folgerungen aus ihren empirisch entwickelten Gesetzen. Es muss noch hinzugefügt werden, dass die rationelle Begründung der Thermodynamik in einem Gebiete der Mechanik lag, dessen fundamentale Begriffe und Prinzipien den Forschern der Mechanik ebenso unbekannt waren, wie ihre charakteristischen Operationen.

Wir dürfen somit vertrauen, dass nichts mehr zu einer klaren Auffassung

---

[1]) Der Ausdruck Phase bezeichnet hier also etwas ganz anderes, als in Gibbs' thermodynamischen Studien. (Ref.)

der Beziehung zwischen der Thermodynamik und der rationellen Mechanik und zu der Deutung der beobachteten Thatsachen bezüglich ihrer Beweiskraft für die molekulare Konstitution der Körper führen wird, als das Studium der fundamentalen Begriffe und Prinzipien desjenigen Teils der Mechanik, mit welchem die Thermodynamik in besonders naher Beziehung steht.

Fernerhin vermeiden wir sehr erhebliche Schwierigkeiten, wenn wir den Versuch aufgeben, Hypothesen über die Konstitution der materiellen Körper zu bilden, und statt dessen die statistischen Untersuchungen als ein Gebiet der rationellen Mechanik verfolgen. Bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft erscheint es kaum möglich, eine dynamische Theorie der molekularen Vorgänge zu bilden, welche die Erscheinungen der Thermodynamik, der Strahlung und der elektrischen Vorgänge umfassen könnte, die bei der Vereinigung der Atome auftreten. Und dennoch ist jede Theorie unadäquat, welche nicht alle diese Erscheinungen erklärt. Selbst wenn wir unsere Aufmerksamkeit ausschliesslich auf die ausgesprochen thermodynamischen Vorgänge beschränken wollen, geraten wir doch schon in Schwierigkeiten bei einer so einfachen Angelegenheit, wie die Anzahl der Freiheiten in einem zweiatomigen Gase. Es ist wohlbekannt, dass, während die Theorie in diesem Falle sechs Freiheitsgrade ergiebt, unsere Versuche über die spezifische Wärme nur deren fünf erkennen lassen. Sicherlich baut der sein Haus auf unsichere Fundamente, wer seine Arbeit auf Hypothesen über die Konstitution der Materie stützt.

Schwierigkeiten dieser Art haben den Verfasser von dem Versuche zurückgehalten, die Geheimnisse der Natur zu erklären, und haben ihn gezwungen, sich mit der bescheideneren Absicht zu begnügen, einige der nächstliegenden Sätze der statistischen Mechanik abzuleiten. Hier kann kein Irrtum obwalten bezüglich der Übereinstimmung zwischen Hypothesen und Naturthatsachen, denn es werden in dieser Beziehung überhaupt keine Annahmen gemacht. Der einzige Irrtum, in den man geraten kann, ist ein Mangel an Übereinstimmung zwischen Voraussetzung und Schluss, und dieser lässt sich, wie man hoffen darf, bei einiger Sorgfalt vermeiden.

Der Inhalt des vorliegenden Buches besteht zu einem ausgedehnten Masse aus den Ergebnissen, welche die obengenannten Forscher erhalten hatten, wenn auch der Ausgangspunkt und die Betrachtungsweise abweichend sein mögen. Denn jene Ergebnisse sind der Öffentlichkeit in der Reihenfolge mitgeteilt worden, wie sie entdeckt worden sind, und waren demgemäss nicht im Sinne einer möglichst logischen Entwickelung geordnet.

Im ersten Kapitel betrachten wir die allgemeine Aufgabe, die oben erwähnt worden ist, und finden die Gleichung, welche die Fundamentalgleichung der statistischen Mechanik genannt werden kann. Ein besonderer Fall dieser Gleichung ergiebt den Fall des statistischen Gleichgewichts, d. h. die Bedingung, welcher die Phasenverteilung des Gebildes genügen muss, damit sie zeitlich unverändert bleibt. Im allgemeinen Falle gestattet die Fundamentalgleichung eine Integration, woraus ein Prinzip folgt, das man verschieden benennen kann. Je nach dem Gesichtspunkte, von dem man es betrachtet, kann man es als das von der Erhaltung der Phasendichte oder Phasenausdehnung oder der Phasenwahrscheinlichkeit bezeichnen.

Im zweiten Kapitel wird das Prinzip von der Erhaltung der Phasenwahrscheinlichkeit auf die Theorie der Fehler in der berechneten Phase eines Gebildes

angewendet, wenn die Bestimmung der willkürlichen Konstanten der Integralgleichung einem Fehler ausgesetzt ist. Bei dieser Anwendung überschreiten wir nicht die gebräuchlichen Annäherungen. Wir verbinden mit anderen Worten das Prinzip von der Erhaltung der Phasenwahrscheinlichkeit, welches exakt ist, mit den angenäherten Beziehungen, deren Annahme in der Theorie der Fehler gebräuchlich ist.

Im dritten Kapitel wird das Prinzip von der Erhaltung der Phasenausdehnung auf die Integration der Bewegungsgleichungen angewendet. Dies ergiebt Jakobis „letzten Multiplikator“, wie Boltzmann gezeigt hat.

Im vierten Kapitel und den folgenden kommen wir auf die Betrachtung des statistischen Gleichgewichts zurück und beschränken unsere Untersuchung auf konservative Gebilde. Insbesondere betrachten wir Inbegriffe von Gebilden, bei denen der Index (oder Logarithmus) der Phasenwahrscheinlichkeit eine lineare Funktion der Energie ist. Diese Verteilung habe ich wegen ihrer besonderen Wichtigkeit in der Theorie der statistischen Gleichgewichte die kanonische zu nennen vorgeschlagen, und den Divisor der Energie den Modulus der Verteilung. Die Moduli dieser Gesamtheiten haben Eigenschaften, die denen der Temperatur insofern ähnlich sind, als Gleichheit der Moduli eine Bedingung des Gleichgewichts bezüglich des Austausches der Energie darstellt, falls ein solcher Austausch ermöglicht wird.

Wir finden eine Differentialgleichung bezüglich der Mittelwerte im Gesamtgebilde, welche in der Form mit der fundamentalen Differentialgleichung in der Thermodynamik übereinstimmt, indem der Mittelwert des Index der Phasenwahrscheinlichkeit mit umgekehrtem Zeichen der Entropie entspricht, und der Modulus der Temperatur.

Für den Mittelwert der Quadrate der Abweichungen der Energie finden wir einen Ausdruck, welcher im Vergleiche mit dem Quadrat der mittleren Energie verschwindet, falls die Anzahl der Freiheiten unbegrenzt vermehrt wird. Eine Gesamtheit von Gebilden, in welchen die Anzahl der Freiheiten von derselben Ordnung ist, wie die Anzahl der Molekeln in den Körpern, die wir beobachten, würde bei kanonischer Verteilung der menschlichen Beobachtung wie eine Gesamtheit von Gebilden erscheinen, die alle die gleiche Energie haben.

Bei der weiteren Entwickelung treffen wir andere Eigenschaften an, welche bei sehr grosser Anzahl der Freiheitsgrade im wesentlichen betreffs des Modulus und des negativ genommenen mittleren Index der Wahrscheinlichkeit mit einem kanonischen Gesamtgebilde übereinstimmen, und welche daher gleichfalls als der Temperatur und Entropie entsprechend angesehen werden können. Ist indessen die Anzahl der Freiheitsgrade nicht sehr gross, so ist auch die Übereinstimmung unvollkommen, und zur Empfehlung dieser Grössen ist nichts mehr zu sagen, als dass sie der Definition nach als einfacher gegenüber der erwähnten angesehen werden können. Im Kapitel 14 ist dieser Gegenstand der thermodynamischen Analogien ziemlich ausführlich erörtert.

Schliesslich erörtern wir im 15. Kapitel die Abänderungen, welche in den vorangegangenen Ergebnissen eintreten, wenn wir Gebilde betrachten, die aus völlig ähnlichen Partikeln bestehen oder auch aus mehreren Arten von Partikeln (wobei die Partikel jeder Art unter sich völlig übereinstimmend sind), und wenn eine der zu untersuchenden Variationen in der Änderung der Anzahl der Partikeln besteht, die von jeder Art im Gebilde vorhanden sind. Diese Annahmen wären

natürlich früher eingeführt worden, wenn der Gegenstand dieser Arbeit die Darstellung der Naturgesetze gewesen wäre. Es erschien indessen wünschenswert, die rein thermodynamischen Gesetze scharf von diesen besonderen Modifikationen zu trennen, welche vielmehr zu der Theorie von den Eigenschaften der Materie gehören.“ *W. O.*

Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. Vortrag, gehalten im Verein deutscher Ingenieure zu Berlin von J. H. van't Hoff. 35 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1901. Preis M. 2.—.

Der vorliegende Vortrag des allverehrten Meisters ist ein weiteres Zeichen für das Eindringen der allgemeinen Chemie in die angrenzenden Wissensgebiete. Dass auch der Architekt und Ingenieur für seine Arbeit aus den theoretischen Forschungen über die Übergangstemperatur, das Phasengesetz und ähnliche abstrakte Dinge unmittelbare Belehrung und Anwendung gewinnen kann, wird hier in der bekannten schlichten und eindringlichen Weise des Verfassers klar gemacht. Allen Lehrern, welche Chemie vorzutragen haben, sei insbesondere auch das Schriftchen empfohlen, da es überaus schätzbares Material zur Illustration und Belebung des Unterrichts beibringt. *W. O.*

Das Mikroskop, seine Optik, Geschichte und Anwendung von W. Scheffer. (Aus Natur und Geisteswelt, 35. Bdch.) 114 S. Leipzig, B. G. Teubner. Preis geb. M. 1.25.

Seit einiger Zeit giebt der Teubnersche Verlag populärwissenschaftliche Schriften heraus, die in handlichen, hübsch gebundenen Bändchen einzelne Teile des Wissens in einer für weitere Kreise zugänglichen Form behandeln. Hierbei erstrecken sich die erörterten Gebiete in der That über alle Teile des Gesamtwissens, wenn auch der Richtung unserer Zeit gemäss die Naturwissenschaften stark vorwalten und die Sozialwissenschaften sich nächst ihnen in den Vordergrund drängen.

Seit im letzten halben Jahrhundert unter dem Namen der populären Wissenschaft sich allerlei Seichtigkeit und Unkenntnis breit gemacht hatten, ist diese Bezeichnung bei den ernster denkenden Menschen in Missachtung, ja fast in Verruf geraten. Doch hat auch hier die Zeit ihre sichtende und bessernde Wirkung nicht verfehlt. Auch der Leser, der heute zu einer populären Darstellung greift, lässt sich nicht mehr alles und jedes aufhängen; andererseits haben viele unter unseren Besten eingesehen, dass für das Verfassen einer im guten Sinne populären Darstellung nicht nur eine sehr sichere und gefestigte Kenntnis des Gebietes gehört, sondern auch eine besondere Sorgfalt im Aufbau und Vortrag, und dass daher das Gelingen einer solchen Darstellung wohl ein erstrebenswertes Ziel ist. Die Wege zu diesem Ziele mögen verschieden genug sein; was der eine durch Fortlassung alles Entbehrlichen und die Reduktion des Bildes auf eine strenge Konturzeichnung erreicht, gelingt dem anderen durch liebevolle Ausführung eines engeren Gebietes. Aber Genauigkeit und Zuverlässigkeit sind heute eine notwendige Voraussetzung populärer Darstellung, wofür wir gerne auf blühenden Stil und entbehrliche Scherze verzichten.

Das vorliegende Bändchen gehört durchaus zu den lobenswerten Erzeugnissen des Gebietes. Ist auch das Gleichgewicht zwischen dem, was zu sagen und was

zu verschweigen ist, nicht überall erreicht, so geht doch durch die ganze Darstellung ein so warmes Interesse an dem Gegenstande und eine so mannigfaltige Erfahrung, dass der Leser ihr gern folgt und sich lebhaft zu eindringenderem Studium angeregt fühlt. *W. O.*

Physikalische Formelsammlung von G. Mahler (Sammlung Göschen). 202 S. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung 1901. Preis M. —.80.

Die Formeln erstrecken sich über Mechanik, Akustik, Optik, Kalorik, Magnetik und Elektrik und beschränken sich angemessener Weise auf das durch elementare Rechnung Erreichbare. In diesem Kreise werden sie sich u. a. dem in der Arbeit stehenden Fabrikchemiker, der sich gelegentlich vor neue physikalische Fragen und Rechnungen gestellt findet, als recht hilfreich erweisen, zumal sie nicht nur verzeichnet, sondern auch abgeleitet sind. Vorausgeschickt sind einige allgemeine und Grundgesetze, die wesentlich im Anschlusse an die Newtonsche Formulierung abgefasst sind. Der erste dieser Sätze muss allerdings vom Standpunkte der heutigen Wissenschaft aus beanstandet werden, da er bestenfalls nicht mehr als eine Vermutung ausspricht; er lautet: „Alle Ursachen sind Bewegungsursachen. Keine Ursache (Kraft) bringt eine andere Wirkung als eine Bewegung hervor. Die Ursache selbst beruht in einer Bewegung." *W. O.*

Die chemischen Untersuchungsmethoden des Deutschen Arzneibuches. Bericht über die wissenschaftliche Thätigkeit des im August 1901 an der Universität Tübingen abgehaltenen Fortbildungskursus für Apotheker von Th. Paul. 73 S. Tübingen, F. Pietzcker 1901. Preis M. 1.20.

Über den nächsten Zweck dieses Büchleins, den schwäbischen Apothekern eine Erinnerung an den wissenschaftlichen Auffrischungskursus in Tübingen oder den nicht anwesend Gewesenen ein Ersatz für diesen zu sein, hinaus kommt ihm ein unabhängiges Interesse zu: es bedeutet nichts weniger, als das Einzugssignal der neueren Chemie in eine der Stamm- und Urburgen dieser Wissenschaft. Denn es enthält nach den offiziellen Mitteilungen, die sich auf den erwähnten Anlass beziehen, einen Übungskursus für Pharmazeuten, der ganz und gar auf physikochemischer Grundlage aufgebaut ist und in vortrefflicher Weise die Nutzbarkeit und Fruchtbarkeit der neueren Fortschritte auch in diesem Teile der praktischen Chemie zeigt. Hierdurch erhält es einen allgemeinen Wert für alle, die sich mit dem Unterricht der Apotheker zu befassen haben, und wird zunächst von den Kollegen im Lehramte mit Nutzen gelesen werden. Dem im Berufe stehenden Apotheker aber, der so oft auf sehr beschränkte Mittel zu seiner eigenen Fortbildung angewiesen ist, wird es vom grössten Werte sein, da es zeigt, wie viel man mit einfachen Mitteln erreichen kann, und wie die von manchem mit Grausen angesehene neuere Chemie sich als eine schlichte und flinke Helferin erweist.

W. O.

Elementary Inorganic Chemistry by J. Walker. 265 S. London, G. Bell & Sons 1901.

In der Vorrede findet sich eine Klage darüber, dass die in den englischen Mittelschulen gegenwärtig so stark im Schwange stehende Methode, jeden

Schüler die chemischen Thatsachen „selbst entdecken zu lassen," den Universitäten ein Material liefert, das die Summen an neuen Thatsachen und Anschauungen nicht zu bewältigen vermag, das ihnen in der vorgeschriebenen kurzen Zeit vorgelegt wird; dies gilt besonders für die Studierenden der Medizin. Um die hier vorhandene Lücke zu überbrücken, hat der wohlbekannte Verfasser das vorliegende Büchlein geschrieben, durch welches er seinen Schülern vor allem Sicherheit in den allgemeinen Begriffen zu verschaffen gesucht hat. Der Inhalt ist etwa durch die nachstehenden Stichworte angegeben: Chemische Vorgänge, Löslichkeit, Symbole, Formeln und Gleichungen, Verbrennung, Neutralisation, Säuren und Basen, Oxyde, Bildung und Zersetzung von Salzen, positive und negative Radikale, Doppelzersetzung, Ionisation, Elektrolyse, Oxydation und Reduktion, Gasgesetze, Gasgemische, die Atmosphäre, Sauerstoff und die häufigsten anderen Elemente.

Wie schon bei Gelegenheit des Lehrbuchs der physikalischen Chemie desselben Verfassers bemerkt wurde, erreicht dieser seine pädagogischen Ziele nicht sowohl durch eine möglichst methodische Anordnung des gesamten Materials, als vielmehr durch einfache und unmittelbare Behandlung ausgewählter Einzelgebiete. Der verbindende Faden wird hier durch die Einzelheiten der Beispiele und Versuche gegeben. Indem ein derartiger Fall bezüglich des eben behandelten Gegenstandes mitgenommen wird (z. B. die Auflösung bei der Demonstration chemischer Vorgänge im allgemeinen), ergiebt sich der Anlass, diesen Fall (d. h. den Vorgang der Auflösung) selbst im nächsten Kapitel zu untersuchen, und so fort. Wenn auch der nächste Zweck, den Schüler in die verständige Handhabung der nächstnotwendigen Begriffe einzuführen, auf solche Weise zu dessen grosser Erleichterung erreicht wird, so bleibt doch die Frage übrig, ob eine spätere strenge und systematische Darstellung ausreichen wird, in ihm das so überaus wichtige Gefühl für die grundsätzliche Verbindung und Abrundung seiner Begriffe zu erwecken und bis zu einem hinreichenden Grade zu entwickeln. Indessen, dies sind Fragen, deren Beantwortung mit den Charaktereigenschaften des betreffenden Volkes mehr als mit allgemeinen Grundsätzen zusammenhängt, und der gute Erfolg, den die frühere litterarische Lehrarbeit des Verfassers sichtlich gehabt hat, lässt es für wahrscheinlich ansehen, dass er auch hier für seine Nation das Richtige gefunden hat.

Inhaltlich ist natürlich nichts erhebliches zu erinnern. Die frühere Stelle, an welcher chemische Zeichen und Formeln eingeführt werden, entspricht den Ansichten, die heute noch als die verbreitetsten angesehen werden müssen, wenngleich sie nach der Meinung des Berichterstatters sich im Gebiete der regressiven Metamorphose befinden. Demgemäss erscheint ihm der Begriff des Verbindungsgewichtes nicht klar und eingehend genug entwickelt; die Darlegung S. 20 und 21 macht mehr den Eindruck, dass es sich hier um eine willkürliche Vereinfachung der thatsächlichen Verhältnisse handele, als um ein wichtiges empirisches Gesetz von überaus merkwürdiger Beschaffenheit. *W. O.*

Low-Temperature Research at the Royal Institution of Great Britain, London 1893—1900. By Miss Agnes M. Clerke. 62 S. Hodgkins Trust 1901.

Dies sehr lesbar geschriebene Schriftchen enthält eine für weitere Kreise bestimmte Darstellung der Arbeiten J. Dewars und seiner Mitarbeiter über tiefe Temperaturen. Nach einer Einleitung wird die Verflüssigung des Wasserstoffs,

der letzte grosse Triumph Dewars, beschrieben; es folgen dann Kapitel über verschiedene andere Gebiete und zuletzt ein Blick auf noch zu lösende Aufgaben. Für den wissenschaftlichen Arbeiter wird durch ein Verzeichnis der entsprechenden Veröffentlichungen aus der Royal Institution das Büchlein noch besonders schätzbar gemacht. *W. O.*

Die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie von Th. Paul. Vortrag, gehalten auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg 1901. T 36 S. Tübingen, F. Pietzcker 1901. Preis M. 1.20.

Der Vortrag, welcher seinerzeit in Hamburg einen nicht geringen Eindruck gemacht hat, wird voraussichtlich auch in der hier vorliegenden allgemein zugänglichen Form seinen Einfluss noch weiter ausdehnen, denn er wendet sich an den durchschnittlichen Mediziner, dem die neueren Begriffe noch ganz ungeläufig sind, und entwickelt diese für die zunächst in Betracht kommenden Fragen mit bemerkenswerter Klarheit und Zugänglichkeit. Den Hauptteil der Darlegungen nehmen die vom Verfasser und Krönig herrührenden grundlegenden Arbeiten über den Zusammenhang zwischen Ionenkonzentration und Giftwirkung ein, und die hier gegebenen schlagenden Beispiele werden nicht verfehlen, ihre überzeugende Wirkung zu thun. *W. O.*

Über die Entdeckung der elektrischen Wellen durch H. Hertz und die weitere Entwickelung dieses Gebietes. Vortrag, gehalten auf der Hamburger Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte 1901, von E. Lecher. 32 S. Leipzig, J. A. Barth 1901. Preis M. 1.20.

Der Abdruck dieses geist- und pietätvoll geschriebenen Vortrags wird nicht nur denjenigen willkommen sein, die ihn seinerzeit angehört haben, sondern bietet weiteren Kreisen der Naturforscher einen sehr wertvollen Überblick des wichtigen Gebietes. Der Verfasser hat nicht nur seinerzeit durch einflussreiche Versuche in diese Entwickelung selbst eingegriffen, sondern er hat in seiner Darstellung verstanden, das Wesentliche vom Unwesentlichen zu trennen, und ein übersichtliches und zutreffendes Bild mit sicheren Strichen zu zeichnen. *W. O.*

Lehrbuch der Elektrotechnik. Zum Gebrauche beim Unterricht und zum Selbststudium bearbeitet von E. Stöckhardt. XIV + 384 S. Leipzig, Veit & Co. 1901. Preis M. 6.—.

Unter den vielen Lehrbüchern ähnlichen Umfanges und Zweckes nimmt das vorliegende eine selbständige Stellung ein. Es stellt eines der entwickeltsten Produkte auf einem Wege dar, dessen Verlauf auch von solchen mit Interesse beobachtet werden wird, denen der eigentliche Lehrinhalt des Gebietes ferner liegt. Dieser Weg ist die Abstreifung des bloss Schulmässigen durch das Bedürfnis der Praxis. Während früher die elektrostatischen Erscheinungen die nahezu selbstverständliche Grundlage für die Entwickelung der Lehre bildete, hat die Lehrerfahrung bald genug dazu geführt, die Entbehrlichkeit derselben oder doch ihren ganz sekundären Charakter ans Licht zu bringen, und es ist der Begriff der elektrischen Arbeit oder Energie, welcher naturgemäss an die Spitze aller theoretischen Auseinandersetzungen getreten ist. Ähnlich verhält es sich noch

mit manchen anderen Seiten des hergebrachten Lehrganges, und das Studium derartiger Reinigungs- und Assimilationsprozesse ist von grösster Bedeutung für alle, die es mit dem Lehramte zu thun haben.

Von dem Gesichtspunkte des praktisch Anwendbaren aus ist das ganze Buch geschrieben, und es wird daher namentlich dem künftigen Elektrochemiker ein brauchbarer und praktischer Führer sein. *W. O.*

Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. Nach Riemanns Vorlesungen in vierter Auflage neu bearbeitet von H. Weber. Zweiter Band, XI + 527 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1901. Preis M. 10.—.

Der zweite Band des umgearbeiteten „Riemann“ ist dem ersten (**36**, 253. 1901) schnell genug gefolgt. Er zeigt gleich dem ersten eine sehr gründliche Umarbeitung und Erweiterung des alten Originals und zerfällt in fünf Bücher, deren Inhalt nachstehend angegeben ist. I. Hilfsmittel aus der Theorie der linearen Differentialgleichungen (Integration durch hypergeometrische Reihen; Integration durch bestimmte Integrale; die p-Funktion von Riemann; Oscillationstheoreme). II. Wärmeleitung (die Differentialgleichung der Wärmeleitung; Probleme, die nur von einer Koordinate abhängig sind; Wärmeleitung in der Kugel). III. Elastizitätstheorie (allgemeine Theorie, statistische Probleme; Druck auf eine elastische Unterlage; Bewegung gespannter Saiten; die Riemannsche Integrationsmethode; Schwingungen einer Membran; allgemeine Theorie der Differentialgleichung der schwingenden Membran). IV. Elektrische Schwingungen (elektrische Wellen; lineare Ströme; Reflexion elektrischer Schwingungen). V. Hydrodynamik (allgemeine Grundsätze; Bewegung eines starren Körpers in einer Flüssigkeit; hydrodynamischer und mechanischer Teil; unstetige Bewegung; Fortpflanzung von Stössen in einem Gase; Luftschwingungen von endlicher Amplitude).

Da auch der zweite Band an den zuständigen Stellen mit allgemeiner und ungeteilter Anerkennung aufgenommen worden ist, so darf das Werk wiederholt als Grundlage ernster Studien empfohlen werden. *W. O.*

Dr. F. Rüdorffs Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Völlig neu bearbeitet von Dr. R. Lüpke. Erster Teil. Anorganische Chemie. XV + 446 S. Berlin, H. W. Müller 1902. Preis M. 4.20; geb. M. 4.80.

Der Berichterstatter kann nicht anders, als das vorliegende Werk mit lebhafter Freude begrüssen, denn es ist ganz und gar aus dem Geiste und nach den Grundsätzen bearbeitet, die er als die richtigen ansieht, und deren Durchführung er immer wieder verlangt und vor zwei Jahren praktisch versucht hat. Der wesentlichste Unterschied ist neben dem geringen Umfange der durch eine an vielen Stellen kürzere und weniger ins Einzelne gehende Behandlung des Stoffes erreicht worden ist, die eingehende und sorgfältige Berücksichtigung der chemischen Technologie. Hierfür liegt gleichfalls ein zureichender Grund in der Bestimmung des Werkes für den Schulunterricht vor, da in diesem die Chemiestunde die einzige Gelegenheit darbietet, die für das Verständnis der Gegenwart so wichtige chemische Industrie zu behandeln.

Der Verfasser ist aus seinem in mehreren Auflagen erschienenen Lehrbuch

der Elektrochemie längst vorteilhaft als ein Autor von ausgezeichneter Lehrbegabung bekannt, der namentlich im Erfinden zweckmässiger und anschaulicher Schulversuche vortreffliches leistet. Die gleichen Eigenschaften finden sich in diesem Buche wieder, das dazu bestimmt erscheint, die neueren Fortschritte der allgemeinen Chemie in die Schulen zu tragen, und durch dessen Hilfe bald unsere jungen Studenten so gut chemisch vorbereitet auf die Universität kommen werden, dass auch hier der Laboratoriumsunterricht ohne jedes Bedenken auf der gleichen Basis erteilt werden kann. Hat sich doch bereits bei früherer Gelegenheit Anlass zu der Bemerkung gefunden, dass die Schullehrer sich der schnellen Entwickelung unserer Wissenschaft im allgemeinen merklich leichter zugänglich erwiesen haben, als die Universitätslehrer.

Einzelheiten hat der Berichterstatter nicht zu erinnern gefunden. Wenn der Verfasser die vom Ref. seinerzeit aufgestellten Gesichtspunkte für die notwendige Steigerung des Chemieunterrichts zum Teil fast wörtlich in seine Vorrede übernommen hat, ohne auf ihre Quelle hinzuweisen, so sind dafür sicherlich sehr bestimmte Gründe massgebend gewesen, deren Wirksamkeit nicht durch eine eingehende Analyse zerstört werden soll. *W. O.*

Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson. Zweiter Band, zweiter Teil, erste Abteilung: Die Gruppe der mehrkernigen Benzolderivate. In Gemeinschaft mit P. Jacobson bearbeitet von A. Reissert. 288 S. Leipzig, Veit & Co. 1901. Preis M. 7.50.

Mit wehmütigen Empfindungen wird man diesen Nachzügler des vor Jahren erschienenen begonnenen Werkes in die Hand nehmen, der uns wieder lebhaft an den grossen Verlust erinnert, den die Wissenschaft in der Person des ersten Verfassers erfahren hat. Ist aber auch die Hand des Meisters dem hiermit begonnenen Schlusse des ganzen Werkes fern geblieben, so ist doch die Tradition der Darstellungsweise durch seinen Mitarbeiter gesichert, und man wird darauf rechnen können, dass es in seinem Geiste zu Ende geführt werden wird. *W. O.*

Monographien über angewandte Elektrochemie. I. Band: Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung von V. Engelhardt. 117 S. Halle a./S., W. Knapp. Preis M. 5.—.

Mit dem vorliegenden Bande beginnt die auf dem Gebiete der Elektrochemie (wie auch auf anderen Gebieten) sehr thätige Verlagsfirma die Ausgabe einer Reihe von Einzelarbeiten, deren Gegenstand die Anwendungen der Elektrochemie sein sollen. Dabei ist das Wort Anwendungen in einem so weiten Sinne genommmen, dass u. a. auch eine Beschreibung der elektrochemischen Institute der deutschen Hochschulen in Aussicht genommen ist. Als Herausgeber zeichnet V. Engelhardt in Wien, der auch den vorliegenden ersten Band verfasst hat.

Über die Nützlichkeit des Unternehmens kann kein Zweifel sein. Ist es doch für ein so schnell sich entwickelndes und veränderndes Gebiet, wie die technische Elektrochemie nahezu unausführbar, das Wissen der Zeit in einem umfangreichen Werke zusammenzufassen. Abgesehen davon, dass auch hier notwendig eine ganze Anzahl von Mitarbeitern sich vereinigen müsste, um ein annähernd vollständiges Bild zu geben, wobei die bei solcher Arbeit notwendig

entstehenden Verzögerungen es unvermeidlich mit sich bringen, dass vor der Vollendung des Ganzen einzelne Teile bereits veraltet sind, so ist es auch für den in der Technik stehenden wissenschaftlichen Arbeiter eine grosse Bequemlichkeit, wenn er nach Massgabe seiner augenblicklichen Bedürfnisse sich leicht und wohlfeil Auskunft über bestimmte Arbeitsgebiete verschaffen kann, ohne das Erforderliche sich erst aus einem dickleibigen Werke hervorsuchen zu müssen.

In dem vorliegenden Bande ist die Elektrolyse des Wassers in fünf Teilen behandelt, die sich nach einem historischen Überblick über die Konstanten der elektrolytischen Wasserzersetzung, eine Übersicht der Verfahren, Anwendungen und einen Anhang erstrecken, der eine Anzahl von Tabellen bringt. Es ist hier mit ersichtlicher Sorgfalt alles zusammengetragen worden, was sich über den Gegenstand beibringen lässt. Über den vielen praktisch wichtigen Angaben, die uns der Verfasser macht, wird man ihm den gelegentlich hervortretenden Mangel an eindringender wissenschaftlicher Kritik der angezogenen Litteratur verzeihen, da der Schwerpunkt des Buches naturgemäss auf der erstgenannten Seite ruht. Doch dürfte er bei der zweiten Auflage sich wohl veranlasst sehen, auf S. 6 an Stelle des von ihm benutzten Verbindungsgewichtsverhältnisses $O:H = 16:1$ den richtigen Wert zu setzen, zumal er in derselben Tabelle die Gasdichten mit vier bis sechs geltenden Ziffern angiebt. *W. O.*

Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften von F. Dannemann. I. Band: Erläuterte Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten. Zweite Auflage. XIV + 422 S. und 1 Spektraltafel. Leipzig, W. Engelmann 1902. Preis M. 8.—; in Leinen geb. M. 9.—.

Die Erwartung, welche an das Erscheinen der ersten Auflage dieses Bandes geknüpft wurde, dass der hier vermittelte Einblick in die persönliche Arbeitsweise der grossen Forscher auf ausgedehnte Teilnahme treffen würde, hat sich in erfreulichster Weise bestätigt, wie aus der vorliegenden Neuauflage hervorgeht. Da Zweck und Einrichtung des Werkes unverändert geblieben sind, so darf auf jene Besprechung (**20**, 473. 1896) verwiesen werden. In der neuen Auflage sind zehn neue Abschnitte hinzugekommen, die sich auf die verschiedensten Gebiete der Naturwissenschaften beziehen, und gleichfalls wie die früheren mit Umsicht ausgewählt worden sind. Nur an den Titel des letzten Zusatzes muss die Bemerkung geknüpft werden, dass er irreführend ist. Hier wird ein Abschnitt aus der glänzenden Rede von Heinrich Hertz über die Beziehungen zwischen Licht und Elektrizität gegeben, die er 1889 auf der Naturforscherversammlung in Heidelberg gehalten hat, und zwar unter der Überschrift: die Elektrizität wird als eine Wellenbewegung des Äthers erkannt. Diese schiefe Auffassung auch bei dem ausgezeichneten Verfasser dieses Buches anzutreffen, hat dem Berichterstatter wirklich Kummer bereitet, denn es ist ihm nur zu deutlich die Verwirrung gegenwärtig, welche sie bereits in vielen Köpfen veranlasst hat. Hertz hat nicht bewiesen, dass die Elektrizität eine Wellenbewegung des Äthers sei, oder dass überhaupt die Elektrizität irgend welche periodischen Eigenschaften an sich besitzt, sondern nur (und das ist wahrlich genug), dass man elektrische Entladungen so herstellen kann, dass periodische Umwandlungen von elektrischer und magnetischer Energie vor sich gehen, und dass die Eigenschaften solcher Vorgänge mit denen des Lichtes die allergrösste Ähnlichkeit zeigen. *W. O.*

Einführung in die physikalische Anatomie von H. Trippel. I. Teil: Allgemeine Elastizitäts- und Festigkeitslehre in elementarer Darstellung. II. Teil: Die Elastizität und Festigkeit der menschlichen Gewebe und Organe. X + 232 S. Wiesbaden, J. F. Bergmann. Preis M. 6.—.

Der Gegenstand des vorliegenden Werkes liegt dem Interessenkreise der Leser und dem Kenntniskreise des Berichterstatters zu fern, als dass eine kritische Würdigung seines Inhaltes hier eintreten könnte. Aber es soll doch in dieser Zeitschrift, deren eigentliche Aufgabe die Befruchtung einer bestimmten Wissenschaft, der Chemie, durch Zuführung neuer Denk- und Forschungsmittel gewesen ist und bleibt, mit Genugthuung davon Kenntnis genommen werden, wie wiederum ein ähnlicher Befruchtungsvorgang an einer anderen Stelle der Gesamtwissenschaft einzutreten sich anschickt. Zwar ist die Einführung und Anwendung physikalischer und chemischer Methoden in die Biologie seit einem halben Jahrhundert das Arbeitsprogramm der Physiologie gewesen, aber in dem ungeheuren Gebiete der Lebenswissenschaften giebt es noch immer ausgedehnte Strecken, die noch nicht in solchem Sinne in stetige Pflege genommen worden sind. Und dass der Verfasser, welcher seinem Buche eine ganze Reihe eigener Messungen einverleibt hat, das sicherste Mittel gewählt hat, um sich Mitarbeiterschaft zu gewinnen, sei noch besonders erwähnt. Dieses Mittel liegt in der allgemeinen Einleitung, die dem Leser ein genügendes Verständnis der physikalischen Begriffe vermittelt, die für die Bearbeitung der Probleme erforderlich sind, und deren Behandlung in den Lehrbüchern der Physik für den Zweck nicht ausreichend zu sein pflegt.

W. O.

Druckfehlerberichtigungen zur Abhandlung von F. Caubet.

Band **40**, Heft 3.

Seite 269 soll der Ausdruck für S lauten: $S = \frac{M_2}{M_1 + M_2}$; entsprechend ist für $\mathfrak{M}_1$ und $\mathfrak{M}_2$ resp. M_1 und M_2 zu setzen.

" 274—278 muss für C immer G gesetzt werden.

" 297, Zeile 5 v. o. ist 68 für 86 zu lesen.

" 297, Zeile 12 v. o. ist Ordinatenaxe für Koordinatenaxe zu lesen.

" 322, Zeile 17 v. o. lies Ablesung für Ablessung.

" 322 soll die Formel (1) lauten: $X = \frac{\mathfrak{M}_2}{\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2}$, entsprechend ist in den vorhergehenden Zeilen $\mathfrak{M}_1$, resp. $\mathfrak{M}_2$ für m_1, resp. m_2 zu lesen.

" 322 sollen die Formeln (4) lauten:

$$\mathfrak{M}_1 = m_1 + M_1,$$
$$\mathfrak{M}_2 = m_2 + M_2.$$

" 323, Zeile 2 v. o. ist zu lesen:

$$\mathfrak{M}_2(1 - X) = \mathfrak{M}_1 X \text{ oder } \mathfrak{M}_2 = \frac{X}{1 - X}\mathfrak{M}_1.$$

" 323 soll die linke Seite der Gleichung (5) lauten: $\frac{X}{1 - X}\mathfrak{M}_1$.

" 323 ist im ersten Glied der letzten Gleichung vor der 7. m_1 für m_2 zu setzen.

" 323, Zeile 7 v. u. ist spezifisches Volum statt spezifisches Gewicht zu lesen.

" 324, in Gleichung (6) muss X im Zähler wegfallen.

" 331, Zeile 13 v. u. soll es heissen 132 statt 182.

Entwurf
einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen.

Von

Hans Jahn.

Die lebhafte Diskussion, die durch meine beiden Abhandlungen über den Dissociationsgrad und das Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte [1]) angeregt worden ist, hat manches auf dieses wichtige Problem bezügliche in ein verändertes Licht gerückt, es hat auch nicht an mancherlei Missverständnissen gefehlt, so dass es nicht überflüssig sein wird, den augenblicklichen Stand der ganzen Frage in Kürze zu präzisieren.

In erster Linie dreht sich der Streit darum, ob der Satz von Arrhenius:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erheben kann, ob also das Leitvermögen für stark und für schwach dissociierte Elektrolyte ein zuverlässiges Mass des Dissociationsgrades abgiebt oder nicht. Während Arrhenius alles daran setzt, um seinen Satz zu halten, haben wir, Nernst und ich, lebhafte Zweifel bezüglich der allgemeinen Gültigkeit desselben geäussert. Ich glaubte sogar, ein experimentelles Argument dafür gefunden zu haben, dass die mit Hilfe des Leitvermögens berechneten Dissociationsgrade fehlerhaft, und zwar durchweg zu hoch seien.

Aus dem bekannten Gesetz von F. Kohlrausch, demzufolge die Beweglichkeit (u) und die Konzentration (n) der Kationen mit der Überführungszahl (w) der letzteren, sowie dem spezifischen Leitvermögen (k) der Lösung durch die Beziehung:

$$un = 1{\cdot}035 \times w \times k \times 10^{-2}$$

verknüpft sind, solange es sich um einwertige Ionen handelt, lässt sich für beliebige Lösungen das Verhältnis:

$$\frac{u_1 n_1}{u' n'} : \frac{u_2 n_2}{u' n'} \; .\;.\;.\;.\; \text{etc.}$$

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900); **37**, 490 (1901).

berechnen. Ich meinte nun, unter Voraussetzung der unbedingten Gültigkeit der bekannten Nernstschen Formeln für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente, das Verhältnis der Ionenkonzentrationen:

$$\frac{n_1}{n'}; \frac{n_2}{n'} \dots \text{etc.}$$

einwandsfrei ermitteln zu können. Damit wäre dann auch die Möglichkeit gegeben, das Verhältnis der Beweglichkeiten:

$$\frac{u_1}{u'}; \frac{u_2}{u'} \dots \text{etc.}$$

zu bestimmen. Ergaben sich für die letzteren Verhältnisse von 1 verschiedene und mit der Konzentration veränderliche Werte, so musste das Leitvermögen als Mass für den Dissociationsgrad verworfen werden. Denn damit wäre eine Abhängigkeit der Beweglichkeiten der Ionen von ihrer Konzentration nachgewiesen, und der Satz:

$$a = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

kann ja nur richtig sein, wenn die Beweglichkeiten der Ionen für alle Konzentrationen dieselben sind. Ich glaubte auf Grund meiner Messungsresultate behaupten zu können, dass die Ionen in konzentrierteren Lösungen stark dissociierter Elektrolyte beweglicher sind als in verdünnteren, dass man daher mit Hilfe des Leitvermögens den Dissociationsgrad für konzentriertere Lösungen viel zu hoch bestimmt habe, und dass dadurch die groben Abweichungen von der Gleichung der Dissociationsisotherme:

$$\frac{n^2}{N-n} = \text{konst.},$$

wenn n die Konzentration der freien Ionen, N die Gesamtkonzentration des gelösten binären Elektrolyten bezeichnet, ihre Erklärung finden.

Ich glaubte ferner, mit Hilfe der aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationselementen berechneten Ionenkonzentrationen die sehr angenäherte Gültigkeit der obigen Gleichung der Dissociationsisotherme auch für stark dissociierte Elektrolyte erwiesen zu haben. Dieser Schluss ist hinfällig, weil er ein Zirkelschluss ist. Denn die Nernstsche Formel:

$$E = \frac{2wRT}{\varepsilon} \log \frac{n}{n'}$$

für die elektromotorische Kraft eines Konzentrationselementes gilt nur, solange die einfachen van't Hoffschen Gesetze gelten, solange also auch die Konzentrationen der Ionen und der nicht dissociierten Molekeln durch die obige Gleichung miteinander verknüpft sind. Arrhenius[1])

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 28 (1901).

war im Irrtum, wenn er einen prinzipiellen Fehler in der Ableitung der Nernstschen Formeln zu finden glaubte. Ein solcher liegt nicht vor, wie wir, Nernst[1]) und ich[2]), ganz unabhängig voneinander erwiesen haben. Durch die Erkenntnis jedoch, dass die Nernstsche Formel unlösbar mit dem zu erweisenden Gesetz verknüpft ist, verloren meine sämtlichen Schlüsse ihre zwingende Kraft. Ausserdem hätten bei der der ganzen Schlussfolgerung zu Grunde liegenden Annahme von der Gültigkeit der einfachen Gesetze, die mit Hilfe der Nernstschen Formel berechneten Ionenkonzentrationen mit den aus dem van't Hoffschen Gefriergesetz berechneten übereinstimmen müssen, was, wie mit Recht von Arrhenius[3]) hervorgehoben wurde, durchaus nicht der Fall ist. Arrhenius glaubte vielmehr, für seinen Satz:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

eine gewichtige Stütze in dem Nachweis zu gewinnen, dass für einige Chloride, insbesondere für Kaliumchlorid und Salzsäure, die aus dem van't Hoffschen Gefriergesetz berechneten Ionenkonzentrationen sehr angenähert mit denen übereinstimmen, die das Leitvermögen liefert. Für einige Elektrolyte jedoch, insbesondere für Kochsalz, bestehen Abweichungen. Nun wäre es ja allerdings denkbar, dass diese Abweichungen durch eine nicht ganz richtige Bestimmung des auf unendliche Verdünnung bezüglichen Leitvermögens verursacht sind. Alle solche Extrapolationen auf unendliches Volum haben immer ihr missliches, ganz abgesehen davon, dass es chemisch durchaus noch nicht ausgemacht ist, was in so hoch verdünnten Salzlösungen eigentlich enthalten ist.

Es fügen sich aber die mit Hilfe des van't Hoffschen Gefriergesetzes berechneten Ionenkonzentrationen durchaus nicht der einfachen Gleichung der Dissociationsisotherme; andererseits hängen die sämtlichen van't Hoffschen Gesetze derartig untereinander zusammen, dass die Gültigkeit des einen die des anderen bedingt, und umgekehrt. Der radikale Schluss von Nernst, dass wenn die Gleichung der Dissociationsisotherme notorisch nicht erfüllt ist, auch das einfache Gefriergesetz nicht streng gültig sein kann, ist daher ein vollkommen berechtigter. Somit ist die teilweise Übereinstimmung zwischen den aus dem van't Hoffschen Gefriergesetz und den aus dem Leitvermögen berechneten Ionenkonzentrationen für den Satz von Arrhenius durchaus nicht günstig, sondern geradezu verhängnisvoll.

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 596 (1901). [2]) Diese Zeitschr. **36,** 453 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **37,** 315 (1901).

Durch diese Wendung der Diskussion war es für mich zur Evidenz bewiesen, dass man in der wichtigen Frage nach dem Dissociationsgrad und dem Dissociationsgleichgewicht stark dissociierter Elektrolyte durch Flicken und Stützen nicht weiter kommt. Man muss sich vielmehr die Frage vorlegen, ob nicht die Grundgesetze, die für die verdünnten Auflösungen von Nichtelektrolyten in so weitem Umfange als gültig befunden worden sind, modifiziert werden müssen, sobald man sie auf die verdünnten Auflösungen von Elektrolyten anwenden will. Es können ja möglicherweise in den verdünnten Auflösungen der Elektrolyte störende Umstände bestehen, die bei der Ableitung der einfachen Gesetze nicht berücksichtigt worden sind.

Ich möchte gleich hier hervorheben, dass ich meine alsbald zu entwickelnde Theorie auf mässig verdünnte Auflösungen einschränke. Denn um eine Theorie für Lösungen beliebiger Konzentration aufzustellen, fehlen uns bis jetzt alle Mittel. Mein Ziel ist bis auf weiteres, die befremdliche Thatsache begreiflich zu machen, dass Gesetze, die für die verdünnten Auflösungen von Nichtelektrolyten und scheinbar auch für die verdünnten Auflösungen von schwach dissociierten Elektrolyten mit grosser Schärfe zutreffen, vollständig versagen, so wie man sie auf die verdünnten Auflösungen von stark dissociierten Elektrolyten anwenden will.

Man hat hin und wieder den Grund für die Ungültigkeit der einfachen van't Hoffschen Gesetze für konzentrierte Lösungen von Nichtelektrolyten, sowie für die verdünnten Lösungen stark dissociierter Elektrolyte in einer Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten gesucht. Das ist ein Irrtum. Die einfachen van't Hoffschen Gesetze wurzeln, wie aus der von Planck erwiesenen Ableitbarkeit derselben aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik erhellt, in der Annahme, dass der gesamte Energieinhalt, sowie das Volum der Lösung nur durch die Wechselwirkung der Molekeln des Lösungsmittels untereinander, sowie mit den gelösten Molekeln bedingt ist, dass aber die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln unendlich klein, und daher zu vernachlässigen ist. Eine Wechselwirkung zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel besteht immer, auch in den allerverdünntesten Lösungen. Die Erniedrigung des Gefrierpunkts und der Dampfspannung, die hydrostatische Druckdifferenz zwischen einer verdünnten Lösung und dem reinen Lösungsmittel an einer halbdurchlässigen Wand, die wir mit van't Hoff den osmotischen Druck nennen, die Siedepunktserhöhung u. s. w. — das alles kommt ja nur dadurch zustande, dass infolge der Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel

und dem Gelösten die freie Energie des ersteren in der Lösung eine andere ist, als in dem reinen Lösungsmittel. Wegen dieser bisher meist ignorierten, auch in den aller verdünntesten Lösungen bestehenden Wechselwirkung zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel begegnen ja auch alle Versuche, die einfachen Vorstellungen der kinetischen Gastheorie auf gelöste Substanzen zu übertragen, so grossen, scheinbar unüberwindlichen Schwierigkeiten. Eine kinetische Theorie der Lösungen hätte eben da anzufangen, wo die Entwickelung der kinetischen Theorie der Gase vorläufig zum Stillstand gekommen ist.

Noch einen anderen, mit dem vorhergehenden zusammenhängenden Punkt möchte ich nicht unerörtert lassen. Die klassischen Untersuchungen von van't Hoff haben eine Analogie, eine sehr weitgehende Analogie zwischen gelösten und gasförmigen Molekeln aufgedeckt. Aber auch die weitestgehende Analogie ist noch keine Identität. So ist es denn auch ganz unthunlich, die Analogie zwischen Auflösen und Verdampfen zu weit zu treiben. Das führt nur zu Missverständnissen[1]). Der Dampf einer Flüssigkeit verbreitet sich in ein indifferentes Gas hinein, wie in ein Vakuum, bis das thermodynamische Potential des Dampfes gleich dem der Flüssigkeit geworden ist, und zwar hängen die beiden Potentiale nur von dem Druck, der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeit ab. Das Auflösen jedoch eines festen Körpers in einer über ihn geschichteten Flüssigkeit beruht auf einer ganz spezifischen Wechselwirkung zwischen dem Bodenkörper und der Flüssigkeit. Das Gesetz für das Gleichgewicht wird formal dasselbe: das thermodynamische Potential einer festen Molekel muss gleich dem einer gelösten Molekel sein. Über dieser formalen Übereinstimmung der beiden Gesetze darf man aber nicht vergessen, dass das Potential der gelösten Molekel ausser von der Temperatur, dem Druck und der chemischen Zusammensetzung des Bodenkörpers auch noch von der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängt wegen der stets vorhandenen Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

Da also auf der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem die Abweichungen von den van't Hoffschen Gesetzen nicht beruhen können, so bleibt nur übrig, zu untersuchen, was aus den einfachen Gesetzen wird, wenn man eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Partikeln annimmt. Ich habe auf thermodynamischer Grundlage, zunächst unter alleiniger Berücksichtigung der Wechselwirkung

---

[1]) Vergl. Kahlenberg, Journ. of phys. Chem. 5, 339 (1901).

der freien Ionen aufeinander, die für das Gleichgewicht charakteristische Funktion Φ berechnet und einige Schlüsse gezogen. Mein hochverehrter Kollege Nernst[1]) macht in einer bald darauf veröffentlichten Arbeit meiner theoretischen Untersuchung den Vorwurf, sie leide an einem Mangel an Anschaulichkeit, und die Theorie sei von allem Anfang an zu eng gefasst, da sie der Wechselwirkung zwischen den elektrisch neutralen Molekeln, sowie zwischen diesen und den freien Ionen keine Rechnung trage.

Was den Mangel an Anschaulichkeit meiner rein thermodynamischen Betrachtungen anbelangt, so lässt sich darüber nicht streiten. Das ist Sache des Geschmackes und der Phantasiebegabung.

Nernst geht bei seinen Betrachtungen von dem Henry-Daltonschen Absorptionsgesetz aus und modifiziert dasselbe durch ein rein empirisches Zusatzglied, um dem Umstande Rechnung zu tragen, dass die Konzentrationen der Molekeln in der flüssigen Phase den Partialdrucken und mithin auch den Konzentrationen derselben Molekeln in der gasförmigen Phase nicht proportional sind. Dabei nimmt er, wie ich, als Grund für die Störungen eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln an.

Ich muss gestehen, dass ich nicht im stande bin, einzusehen, was man eigentlich dadurch zu gewinnen glaubt, dass man einen ganz singulären Gleichgewichtsfall herausgreift, um darauf eine Theorie aufzubauen, statt das Problem an der Wurzel anzugreifen und zu untersuchen, was bei bestimmten Voraussetzungen aus der allgemeinen, alle nur denkbaren Gleichgewichte als spezielle Fälle enthaltenden Gleichgewichtsbedingung wird. Ich möchte denn doch glauben, dass der letztere Weg der rationellere ist. An Anschaulichkeit wird durch die erstgenannte Methode nichts gewonnen. Mein Anschauungsvermögen wenigstens erlahmt gegenüber diesen Gasdrucken und osmotischen Drucken, die da arbeiten, und die nie ein Sterblicher gemessen hat, auch wahrscheinlich nie messen wird. Das alles ist genau so abstrakt oder nicht abstrakt, als es die Begriffe der Energie und der Entropie sind, mit denen die Thermodynamik operiert. Doch, wie gesagt, jede Diskussion darüber ist müssig. Ein Irrtum aber ist es, diese „Hebel und Schrauben" als die einzigen zu bezeichnen, die einen Fortschritt anbahnen können.

Was den zweiten von Nernst inkriminierten Punkt betrifft, so gebe ich ihm vollständig Recht. Man thut immer gut daran, sich bei dem Betreten eines neuen Gebietes die Hände nicht von allem Anfang

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 487 (1901).

an durch bestimmte vereinfachende Voraussetzungen zu binden. Es ist jedenfalls geratener, die Theorie zunächst in voller Allgemeinheit auszuarbeiten und es der Experimentalerfahrung zu überlassen, später zu entscheiden, was als unendlich klein vernachlässigt werden kann und was berücksichtigt werden muss. Es bietet nicht die geringste Schwierigkeit, auch der Wechselwirkung der elektrisch neutralen Molekeln untereinander und mit den freien Ionen in meiner Theorie den ihr gebührenden Platz anzuweisen.

Die Funktion Φ und die allgemeine Gleichgewichtsbedingung.

Es bezeichnen bei den nachfolgenden Rechnungen alle nicht indizierten Buchstaben die auf das Lösungsmittel bezüglichen Grössen, der Index 0 bezieht sich auf die nicht dissociierten Molekeln, der Index 1 auf die freien Kationen, der Index 2 auf die freien Anionen. Im übrigen behalte ich die Bezeichnungsweise meiner letzten Abhandlung[1]) bei.

Die von Planck ausgearbeitete thermodynamische Theorie der verdünnten Lösungen geht von den beiden Voraussetzungen aus, dass der gesamte Energieinhalt U, sowie das Gesamtvolum V der Lösung durch die beiden linearen Ausdrücke:

$$U = nu + n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2,$$
$$V = nv + n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2,$$

gegeben sind. Nimmt man nicht nur eine Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, sondern ausserdem noch eine solche zwischen den gelösten Partikeln an, so sind diese beiden Ausdrücke zu vervollständigen zu den Summen:

$$U = nu + n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \frac{n_0^2}{n} u_{00} + \frac{n_1^2}{n} u_{11} + \frac{n_2^2}{n} u_{22} +$$
$$+ 2\frac{n_0 n_1}{n} u_{01} + 2\frac{n_0 n_2}{n} u_{02} + 2\frac{n_1 n_2}{n} u_{12},$$
$$V = nv + n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \frac{n_0^2}{n} v_{00} + \frac{n_1^2}{n} v_{11} + \frac{n_2^2}{n} v_{22} +$$
$$+ 2\frac{n_0 n_1}{n} v_{01} + 2\frac{n_0 n_2}{n} v_{02} + 2\frac{n_1 n_2}{n} v_{12}.$$

Hier bezeichnen die mit einem Doppelindex versehenen Grössen die durch die Wechselwirkung der betreffenden Massenteilchen bedingten Energiegrössen und Volume. Demnach erhält man durch die in meiner

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 490 (1901).

letzten Abhandlung ausgeführte Rechnung für die Funktion:

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$$

den Wert:

$$\Phi = n(\varphi - R\log C) + n_0(\varphi_0 - R\log C_0) + n_1(\varphi_1 - R\log C_1) +$$

$$+ n_2(\varphi_2 - R\log C_2) + \frac{n_0^2}{n}\varphi_{00} + \frac{n_1^2}{n}\varphi_{11} + \frac{n_2^2}{n}\varphi_{22} +$$

$$+ 2\frac{n_0 n_1}{n}\varphi_{01} + 2\frac{n_0 n_2}{n}\varphi_{02} + 2\frac{n_1 n_2}{n}\varphi_{12}.$$

Die Grössen:

$$\varphi = s - \frac{u + pv}{T}$$

hängen von der Temperatur, dem Druck, der chemischen Natur der Massenteilchen, auf die sie sich beziehen, sowie der chemischen Natur des Lösungsmittels ab; sind aber von den Grössen „n" und damit auch von den Konzentrationen „C" vollkommen unabhängig.

Die allgemeine Bedingung für das stabile Gleichgewicht ist:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n}\delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_0}\delta n_0 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\delta n_2 = 0,$$

oder wenn man:

$$\delta n : \delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 = \nu : \nu_0 : \nu_1' : \nu_2$$

setzt:

$$\nu\frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_0\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} + \nu_1\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = 0.$$

Es ist:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \varphi - R\log C - \frac{1}{n^2}[n_0^2\varphi_{00} + n_1^2\varphi_{11} + n_2^2\varphi_{22} + 2n_0 n_1\varphi_{01} + $$
$$+ 2n_0 n_2\varphi_{02} + 2n_1 n_2\varphi_{12}].$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = \varphi_0 - R\log C_0 + \frac{2n_0}{n}\varphi_{00} + \frac{2n_1}{n}\varphi_{01} + \frac{2n_2}{n}\varphi_{02},$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \varphi_1 - R\log C_1 + \frac{2n_1}{n}\varphi_{11} + \frac{2n_0}{n}\varphi_{01} + \frac{2n_2}{n}\varphi_{12},$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = \varphi_2 - R\log C_2 + \frac{2n_2}{n}\varphi_{22} + \frac{2n_0}{n}\varphi_{02} + \frac{2n_1}{n}\varphi_{12}.$$

Für die Lösung eines Nichtelektrolyten ist:

$$n_1 = n_2 = 0; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = 0$$

zu setzen.

Die Dissociationsisotherme.

Für das Gleichgewicht zwischen den nicht dissociierten Molekeln und den freien Ionen innerhalb der verdünnten Auflösung eines binären Elektrolyten erhalten wir die Bedingung:

$$\nu_0 \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} + \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = 0.$$

Es ist zu setzen:

$$\nu_0 = -1; \quad \nu_1 = \nu_2 = +1; \quad n_1 = n_2,$$

so dass die Gleichgewichtsbedingung wird:

$$-\varphi_0 + R \log C_0 - \frac{2n_0}{n}\varphi_{00} - \frac{2n_1}{n}(\varphi_{01} + \varphi_{02}) +$$

$$+ \varphi_1 - R \log C_1 + \frac{2n_0}{n}\varphi_{01} + \frac{2n_1}{n}(\varphi_{11} + \varphi_{12}) +$$

$$+ \varphi_2 - R \log C_1 + \frac{2n_0}{n}\varphi_{02} + \frac{2n_1}{n}(\varphi_{22} + \varphi_{12}) = 0,$$

oder:

$$R \log \frac{C_1^2}{C_0} = \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0 + \left(\frac{2n_0}{n} - \frac{2n_1}{n}\right)(\varphi_{01} + \varphi_{02}) -$$

$$- \frac{2n_0}{n}\varphi_{00} + \frac{2n_1}{n}(\varphi_{11} + 2\varphi_{12} + \varphi_{22}).$$

Die Grösse φ_{00} ist für verdünnte Lösungen jedenfalls zu vernachlässigen. Es erhellt das aus der strengen Gültigkeit der van't Hoffschen Gefrierformel und des Raoultschen Dampfspannungsgesetzes für in verdünnter Lösung befindliche Nichtelektrolyte; sowie aus der unmessbar kleinen Beeinflussung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten und schwachen Elektrolyten durch die Gegenwart von Nichtelektrolyten.

Setzen wir:

$$\frac{1}{R}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_0) = \log k,$$

$$\frac{2}{R}(\varphi_{01} + \varphi_{02}) = a,$$

$$\frac{2}{R}(\varphi_{11} + 2\varphi_{12} + \varphi_{22}) = b,$$

so geht die Gleichung für die Dissociationsisotherme über in:

$$\log \frac{C_1^2}{C_0} = \log k + \left(\frac{n_0}{n} - \frac{n_1}{n}\right)a + \frac{n_1}{n}b.$$

a und b sind Funktionen des Druckes, der Temperatur, sowie der chemischen Zusammensetzung der gelösten Partikeln sowohl als des Lösungsmittels. a bestimmt die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen

und den nicht dissociierten Molekeln, b die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen. Von den Konzentrationen der gelösten Partikeln sind a und b vollständig unabhängig.

Es ist nun:

$$C_1 = \frac{n_1}{n_0 + n + 2n_1},$$

oder für verdünnte Lösungen, in denen „n“ gross gegen n_0 und n_1 ist:

$$C_1 = \frac{n_1}{n},$$

$$C_0 = \frac{n_0}{n} = \frac{N - n_1}{n},$$

wenn wir mit N die Gesamtanzahl der gelösten Molekeln des Elektrolyten bezeichnen.

Durch Einsetzen dieser Werte erhalten wir:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} = Ke^{\frac{aN}{n} + n_1\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)},$$

oder:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{-\frac{aN}{n} + n_1\left(\frac{2a}{n} - \frac{b}{n}\right)} = K.$$

e bezeichnet die Basis der natürlichen Logarithmen, und K ist gleich nk zu setzen.

Das ist der allgemein gültige Ausdruck für die Dissociationsisotherme eines binären Elektrolyten in verdünnter Auflösung.

In der verdünnten Auflösung eines schwach dissociierten Elektrolyten ist n_1 immer klein, so dass in erster Annäherung:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{-\frac{aN}{n}} = K$$

zu setzen wäre. Die einfache Gleichung der Dissociationsisotherme, das sogenannte Ostwaldsche Gesetz, kann also selbst für schwach dissociierte Elektrolyte nur dann zutreffen, wenn:

$$a = 0,$$

also die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen und den nicht dissociierten Molekeln verschwindend klein ist. Das kann zutreffen, ist aber gewiss nicht allgemein der Fall. Denn die notorisch bestehende Löslichkeitsbeeinflussung, welche Nichtelektrolyte durch Elektrolyte in verdünnten Auflösungen erleiden, ist nur dann begreiflich, wenn eine Wechselwirkung zwischen den Ionen und den elektrisch neutralen Molekeln vorhanden ist.

Beziehen wir alle Konzentrationen auf die von 1000 g Wasser ge-

lösten Mole, bezw. Grammionen, so ist:

$$n = \frac{1000}{m_0}$$

zu setzen, wenn m_0 das unbekannte Molekulargewicht des flüssigen Wassers bezeichnet. Der Wert m_0 wird jedenfalls konstant sein, solange die Temperatur und der Druck konstant sind. Somit können auch die Grössen:

$$nk = K; \quad \frac{a}{n}; \quad \frac{b}{n}$$

als konstant betrachtet werden, solange Druck und Temperatur konstant bleiben.

Die van't Hoffschen Gesetze.

Wir leiten zunächst das erweiterte Gesetz für die Gefrierpunktserniedrigung in den Lösungen von Nichtelektrolyten und Elektrolyten ab. Um allen Missverständnissen vorzubeugen, will ich diese für alle späteren Betrachtungen typische Ableitung etwas eingehender durchführen. Dieselbe schliesst sich vollständig an die Betrachtungen von Planck an.

Bei dem Gleichgewicht zwischen der verdünnten Lösung und dem reinen ausgefrorenen Lösungsmittel haben wir es mit zwei räumlich voneinander getrennten Phasen zu thun. Für jede derselben ist eine Funktion Φ zu bestimmen. Bezeichnen wir alle auf die feste Phase bezüglichen Grössen durch gestrichelte Buchstaben, so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'} \delta n' + \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n = 0.$$

Φ' ist eine Funktion der Temperatur, des Druckes und der Grössen „n'“ für die in der festen Phase enthaltenen Gattungen von Molekeln. In Bezug auf die Abhängigkeit der Funktion Φ' von den Grössen „n'“ können wir nur das eine aussagen, dass sie eine homogene Funktion ersten Grades der Grössen „n'“ sein muss. Es folgt daraus, dass die partiellen Differentialquotienten:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'}$$

ausser von der Temperatur und dem Druck nur noch von den Verhältnissen der Grössen „n'“ abhängen können, von den absoluten Werten dieser Variabeln aber unabhängig sein müssen. Nun haben wir aber in unserer festen Phase, d. h. dem reinen ausgefrorenen Lösungsmittel nur eine Gattung von Molekeln, das Verhältnis der Variabelen „n'“ ist also immer gleich 1, und:

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial n'} = \varphi'$$

kann nur von der Temperatur, dem Druck und der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängen. Für die verdünnte Lösung ist die Funktion Φ bekannt, die Gleichgewichtsbedingung wird daher, wenn wir:

$$n_1 = n_2 = 0$$

setzen, d. h. zunächst die Lösung eines Nichtelektrolyten betrachten:

$$\nu'\varphi' + \nu\left(\varphi - R\log C - \frac{n_0^2}{n^2}\varphi_{00}\right) + \nu_0\left(\varphi_0 - R\log C_0 + \frac{2n_0}{n}\varphi_{00}\right) = 0.$$

Wenn eine Molekel des Lösungsmittels aus dem flüssigen Aggregatzustand in den festen übergeht, so wird:

$$\nu_0 = 0; \quad \nu = -1; \quad \nu' = \frac{m}{m'},$$

wenn „m" das Molekulargewicht des flüssigen, „m'" das Molekulargewicht des festen Lösungsmittels bezeichnet. Es wird demnach:

$$\frac{m}{m'}\varphi' - \varphi + R\log C + \frac{n_0^2}{n^2}\varphi_{00} = 0,$$

oder:

$$-R\log C - \frac{n_0^2}{n^2}\varphi_{00} = \frac{m}{m'}\varphi' - \varphi.$$

Nun ist: $C = \frac{n}{n+n_0}$, also: $\frac{1}{C} = 1 + \frac{n_0}{n}$,

so dass wir erhalten:

$$R\log\left(1 + \frac{n_0}{n}\right) - \frac{n_0^2}{n^2}\varphi_{00} = \frac{m}{m'}\varphi' - \varphi.$$

Für das reine Lösungsmittel ($n_0 = 0$) wird demnach die Gleichgewichtsbedingung:

$$0 = \frac{m}{m'}\Phi_0' - \Phi_0.$$

Die Funktionen φ' und φ einerseits, Φ_0' und Φ_0 andererseits beziehen sich auf dieselben Werte des Druckes — sagen wir Atmosphärendruck — dagegen auf verschiedene Temperaturen. Es beziehen sich nämlich φ' und φ auf die Gleichgewichtstemperatur zwischen „Eis" und der verdünnten Lösung; Φ_0' und Φ_0 hingegen auf die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels. Wir können daher setzen:

$$\varphi' = \Phi_0' + (T - T_0)\frac{\partial \Phi_0'}{\partial T},$$

$$\varphi = \Phi_0 + (T - T_0)\frac{\partial \Phi_0}{\partial T},$$

Es ist aber:

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} = \frac{u_0 + p v_0}{T_0^2}; \quad \frac{\partial \Phi_0'}{\partial T} = \frac{u_0' + p v_0'}{T_0^2},$$

ferner:

$$\frac{m}{m'} \Phi_0' - \Phi_0 = 0.$$

Wir erhalten demnach:

$$\frac{m}{m'} \varphi' - \varphi = \frac{T - T_0}{T_0^2} \left[\frac{m}{m'} u_0' - u_0 + p \left(\frac{m}{m'} v_0' - v_0 \right) \right].$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist die Klammergrösse nichts anderes als die in Erg gemessene Wärmemenge, die bei dem Übergang einer flüssigen Molekel in die entsprechende Anzahl fester Molekeln absorbiert wird, also gleich dem negativen Wert der in Erg gemessenen molekularen Gefrierwärme des reinen Lösungsmittels. Wir erhalten also, wenn wir die molekulare Gefrierwärme des reinen Lösungsmittels mit q_0 bezeichnen:

$$\frac{m}{m'} \varphi' - \varphi = \frac{T_0 - T}{T_0^2} q_0,$$

so dass unsere Gleichgewichtsbedingung übergeht in:

$$R \log \left(1 + \frac{n_0}{n} \right) - \frac{n_0^2}{n^2} \varphi_{00} = (T_0 - T) \frac{q_0}{T_0^2}.$$

Es hat sich für verdünnte Auflösungen von Nichtelektrolyten das einfache van't Hoffsche Gesetz:

$$\frac{n_0}{n} = q_0 \frac{T_0 - T}{R T_0^2}$$

vortrefflich bestätigt. Wir können also für verdünnte Auflösungen das Glied:

$$\frac{n_0^2}{n^2} \varphi_{00} = 0$$

setzen, ohne mit der Erfahrung in Widerspruch zu geraten, d. h. wir können die Wechselwirkung der elektrisch neutralen Molekeln als unmessbar klein vernachlässigen. Für konzentriertere Auflösungen von Nichtelektrolyten muss das Gesetz:

$$R \log \left(1 + \frac{n_0}{n} \right) - \frac{n_0^2}{n^2} \varphi_{00} = (T_0 - T) \frac{q_0}{T_0^2}$$

angewendet werden. Wie weit dieses Gesetz der Erfahrung entspricht, werden die Messungen zu ergeben haben, die Herr Dr. W. Roth in Angriff genommen hat.

Für die verdünnte Auflösung eines binären Elektrolyten ist:

$$n_1 = n_2$$

zu setzen. Die Gefrierformel nimmt daher unter der durch die obige Betrachtung gerechtfertigten Vernachlässigung der Wechselwirkung der elektrisch neutralen Molekeln untereinander die Gestalt an:

$$-\log C = \log\left(1+\frac{n_0+2n_1}{n}\right) = \frac{q_0}{R}\,\frac{T_0-T}{T_0^2}+\frac{b}{2}\,\frac{n_1^2}{n^2}+\frac{n_0 n_1}{n^2}\,a.$$

Es liegt auf der Hand, dass wenn die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den elektrisch neutralen Molekeln nicht unendlich klein ist, die einfache van't Hoffsche Gefrierformel weder für stark, noch für schwach dissociierte Elektrolyte gültig sein kann. Denn der Faktor:

$$\frac{n_0 n_1}{n^2}$$

wird in beiden Fällen nicht wesentlich verschieden sein, da für stark dissociierte Elektrolyte der Faktor n_0 und für schwach dissociierte Elektrolyte der Faktor n_1 sehr klein ist.

Entwickeln wir den Logarithmus auf der linken Seite unserer Formel in einer Reihe, die wir mit dem quadratischen Gliede abbrechen, so erhalten wir:

$$\frac{n_0+2n_1}{n}-\frac{1}{2}\,\frac{n_0^2+4n_0 n_1+4n_1^2}{n^2} = \frac{q_0}{R}\,\frac{T_0-T}{T_0^2}+\frac{b}{2}\,\frac{n_1^2}{n^2}+\frac{n_0 n_1}{n^2}\,a.$$

$\frac{n_0}{n}$, d. h. die Konzentration der nicht dissociierten Molekeln wird für die verdünnte Auflösung eines stark dissociierten Elektrolyten immer sehr klein sein, so dass wir:

$$\frac{n_0^2}{n^2}$$

vernachlässigen können. Wir erhalten demnach:

$$\frac{n_0+2n_1}{n}-2\,\frac{n_1(n_0+n_1)}{n^2} = \frac{q_0}{R}\,\frac{T_0-T}{T_0^2}+\frac{b}{2}\,\frac{n_1^2}{n^2}+\frac{n_0 n_1}{n^2}\,a.$$

Bezeichnen wir wieder die Gesamtanzahl der von 1000 g Lösungsmittel gelösten Mole des binären Elektrolyten mit N, setzen wir ferner:

$$q_0 = mr,$$

wo m das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels, r die Gefrierwärme der Gewichtseinheit des Lösungsmittel bezeichnet, setzen wir endlich:

$$n = \frac{1000}{m},$$

so geht unsere Formel über in:

$$N+n_1-\frac{2Nn_1}{1000}\,m = \frac{r}{RT_0^2}(T_0-T)\times 10^3+\frac{b}{2n}\,n_1^2+\frac{(N-n_1)n_1}{n}\,a.$$

Das Gefriergesetz verliert also, so wie wir eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Massenteilchen annehmen, einen der allerwichtigsten Vorzüge des einfachen Gesetzes von van't Hoff: die Unabhängigkeit von jeder Annahme bezüglich des Molekulargewichtes des flüssigen Lösungsmittels.

Die Sachlage wird etwas günstiger, wenn man die Anwendung der Formel von allem Anfang an auf so verdünnte Lösungen beschränkt, dass das Quadrat von:

$$\frac{n_0 + 2n_1}{n}$$

als sehr klein vernachlässigt werden kann. Dann wird die Formel:

$$N + n_1 = \frac{r}{R T_0^2}(T_0 - T) \times 10^3 + \frac{b}{2n} n_1^2 + \frac{(N - n_1) n_1}{n} a.$$

Man kann daher die Anzahl der von 1000 g Wasser gelösten Grammionen durch Auflösen der quadratischen Gleichung:

$$n_1 \left(1 - \frac{aN}{n}\right) = \left[\frac{r}{R T_0^2}(T_0 - T) \times 10^3 - N\right] + \frac{n_1^2}{2}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)$$

berechnen.

Denn da die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen nahe bei einander liegen, so kann man:

$$\frac{a}{n}, \quad \text{sowie} \quad \frac{b}{n}$$

als Konstanten behandeln. Es ist aber prinzipiell wichtig, sich darüber klar zu bleiben, dass das nur für verdünnte Auflösungen mit hinreichender Annäherung zutreffen kann. Denn streng genommen ändert sich sowohl das „n“, d. h. die Anzahl der vorhandenen Molekeln des Lösungsmittels, sowie dasselbe associiert ist, wie z. B. das Wasser; als auch das a und b mit der Temperatur.

Ich hatte geglaubt, dass für die bei den Gefrierpunktsbestimmungen von Loomis und Abegg benutzten Konzentrationen die Summe:

$$\frac{b}{2n} n_1^2 + \frac{(N - n_1) n_1}{n} a$$

bereits so klein ist, dass man sie vernachlässigen könne, wodurch die Berechnung der Ionenkonzentrationen mit Hilfe der einfachen van't Hoffschen Formel ermöglicht wäre. Das war jedenfalls ein Irrtum, denn die Zusatzglieder sind zwar absolut sehr klein, relativ aber schon viel zu gross, um vernachlässigt werden zu können. Die mit dem einfachen van't Hoffschen Gesetz berechneten Ionenkonzentrationen sind also jedenfalls fehlerhaft, ein Befund, der, wie schon früher bemerkt

wurde, sehr zu Ungunsten der mit Hilfe des Leitvermögens berechneten Ionenkonzentrationen spricht, da dieselben in einzelnen Fällen sehr angenähert mit den unter Anwendung der van't Hoffschen Gefrierformel berechneten übereinstimmen.

Suchen wir in derselben Weise die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen der verdünnten Auflösung eines nicht flüchtigen binären Elektrolyten und dem gesättigten Dampf des flüchtigen Lösungsmittels, so finden wir für die Abhängigkeit der relativen Dampfdruckerniedrigung von der Konzentration der Lösung die Beziehung:

$$N + n_1 = \frac{nm}{m'} \frac{p_0 - p}{p_0} + \frac{n_1^2}{2}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) + \frac{Nn_1}{n} a.$$

Der Zähler nm giebt die Gesamtmenge des vorhandenen Lösungsmittels, in unserem Falle also 1000 g, m' bezeichnet das Molekulargewicht des Lösungsmittels im dampfförmigen Zustande.

Bie Bedingung für das Gleichgewicht zwischen der verdünnten Auflösung eines binären Elektrolyten und dem reinen Lösungsmittel an einer für das letztere durchlässigen, für die gelösten Partikeln aber undurchlässigen Membran wird:

$$N + n_1 = \frac{\pi n v'}{RT} + \frac{n_1^2}{2}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) + \frac{n_1 N}{n} a,$$

wenn π den osmotischen Druck, v' das Molekularvolum des reinen Lösungsmittels bezeichnet. Solange die betrachtete Lösung verdünnt ist, wird mit grosser Annäherung:

$$nv' = V,$$

d. h. gleich dem Gesamtvolum der Lösung sein. Bezeichnen wir mit v das Volum der Lösung, das ein Mol des gelösten binären Elektrolyten enthält, so geht unsere Formel über in:

$$\frac{N + n_1}{N} = \frac{\pi v}{RT} + \frac{n_1^2}{2N}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) + \frac{n_1}{n} a.$$

Für den isotonischen Koëffizienten von van't Hoff erhalten wir daher in erster Annäherung den Wert:

$$i = \frac{N + n_1}{N} - \frac{n_1^2}{2N}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) - \frac{n_1}{n} a.$$

Das sind die Formeln für die erweiterten van't Hoffschen Gesetze für Lösungen solcher Konzentration, dass die Wechselwirkung zwischen den elektrisch neutralen Massenteilchen innerhalb der Lösung vernachlässigt werden kann. Für Lösungen beliebiger Konzentration kann und will die von mir vorgeschlagene Theorie keinen Anspruch auf Gültigkeit

erheben. Denn wenn auch die erweiterten Gesetze wahrscheinlich ein grösseres Gültigkeitsbereich haben werden als die einfachen van't Hoffschen Gesetze, so kann doch der für den gesamten Energieinhalt, sowie für das Gesamtvolum gemachte Ansatz immer nur für mässig konzentrierte Lösungen zutreffen.

Theorie der Konzentrationselemente.

Da die bekannte wichtige Formel von Nernst für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente aus der für Lösungen jedweder Konzentration gültigen und vollkommen voraussetzungslosen Formel von v. Helmholtz nur unter Benutzung der Gleichung:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} = \text{konst.}$$

für die Dissociationsisotherme und auch dann nur unter bestimmten, für verdünnte Lösungen jedenfalls zulässigen Vernachlässigungen abgeleitet werden kann, so liegt es auf der Hand, dass auch diese Formel modifiziert werden muss, sowie wir die einfachen van't Hoffschen Gesetze für die verdünnten Lösungen der Elektrolyte aufgeben.

Die Formel von v. Helmholtz lautet bekanntlich für einen binären Elektrolyten mit einwertigen Ionen und für in Bezug auf das Anion reversibele Elektroden:

$$dE = -\frac{wRT}{\varepsilon}\frac{1}{c}\frac{dp}{p},$$

und zwar bezeichnet:

w die Überführungszahl des Kations des betreffenden Elektrolyten,

ε die elektrostatische Ladung einer Valenzstelle,

$c = \frac{N}{n}$ die Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten,

p die Spannung des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels über der Lösung von der Konzentration c.

Für verdünnte Lösungen stark dissociierter Elektrolyte, für welche w als konstant betrachtet werden kann, haben wir das Gesetz abgeleitet:

$$\frac{N+n_1}{n} = \frac{p_0-p}{p_0} + \frac{n_1^2}{2n}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) + \frac{Nn_1}{n}\frac{a}{n}$$

oder:
$$\frac{p}{p_0} = 1 - \frac{N+n_1}{n} + \frac{n_1^2}{2n}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) + \frac{Nn_1}{n}\frac{a}{n}.$$

Daraus erhalten wir durch Differentiation:

$$\frac{dp}{p_0} = -\frac{1}{n}d(N+n_1) + \frac{n_1}{n}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)dn_1 + \frac{n_1}{n}\frac{a}{n}dN + \frac{N}{n}\frac{a}{n}dn_1.$$

Es ist nun aber gemäss der Gleichung der Dissociationsisotherme.

$$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{-\psi} = K,$$

wo:

$$\psi = \frac{a}{n} N + \left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) n_1$$

zu setzen ist. Daraus ergiebt sich:

$$N = \frac{n_1 (n_1 e^{-\psi} + K)}{K} \text{ und } N + n_1 = \frac{n_1 (n_1 e^{-\psi} + 2K)}{K}.$$

Setzen wir den durch Differentiation des letzteren Ausdruckes erhältlichen Wert für $d(N + n_1)$ in die Gleichung für $\frac{dp}{p_0}$ ein, und berücksichtigen wir, dass:

$$\frac{n_1 e^{-\psi} + K}{K} = \frac{N}{n_1}$$

ist, so erhalten wir:

$$\frac{dp}{p_0} = -\frac{2 N d n_1}{n n_1} + \frac{a}{n} \frac{N}{n} dN + \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right) \frac{N}{n} dn_1,$$

und demnach:

$$\frac{1}{c} \frac{dp}{p_0} = -2 \frac{dn_1}{n_1} + \frac{a}{n} dN + \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right) dn_1.$$

Nun ist zu berücksichtigen, dass für verdünnte Lösungen die Dampfspannungen p und p_0 so wenig voneinander verschieden sind, dass man ohne nennenswerten Fehler:

$$p = p_0,$$

also auch:

$$\frac{1}{c} \frac{dp}{p} = -2 \frac{dn_1}{n_1} + \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right) dn_1 + \frac{a}{n} dN$$

setzen kann. Nebenbei bemerkt, gelangt man auch nur unter dieser Vernachlässigung bei Benutzung der Gleichung:

$$\frac{n_1^2}{N-n_1} = K$$

von der Helmholtzschen Formel zu der von Nernst.

Wie gross der durch diese Vernachlässigung begangene Fehler ist, erhellt aus der folgenden Überlegung. Smits[1]) giebt die Dampfdruckerniedrigung für eine Kochsalzlösung, die 0·177 Mol in 1000 g Wasser enthält, bei 0° zu

0·0248 mm Quecksilber

an. Die Tension des gesättigten Dampfes über reinem Wasser bei der-

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 385 (1902).

selben Temperatur beträgt nach Regnault:

4·569 mm Quecksilber.

Man begeht demnach einen Fehler von 0·5 % etwa für eine 0·2-norm. Lösung, und für verdünntere Lösungen wird der Fehler entsprechend kleiner. Will man die von uns gemachte Vernachlässigung als nicht zulässig verwerfen, so gelangt man zu sehr komplizierten und nicht allgemein integrierbaren Differentialausdrücken.

Wir erhalten demnach:

$$dE = \frac{wRT}{\varepsilon}\left[2\frac{dn_1}{n_1} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right)dn_1 - \frac{a}{n}dN\right],$$

und daraus ergiebt sich durch Integration:

$$E = \frac{wRT}{\varepsilon}\left[2\log\frac{n_1}{n_1'} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right)(n_1 - n_1') - \frac{a}{n}(N - N')\right].$$

Durch Umrechnung der von Arrhenius[1]) abgeleiteten Formel mit Hilfe der neuen Dissociationsisotherme gelangt man zu demselben Resultat.

Die Formel von Arrhenius lautet:

$$dE = \frac{wRT}{\varepsilon}\left(i\frac{dN}{N} + di\right).$$

Es ist nun für verdünnte Lösungen zu setzen:

$$i = \frac{N + n_1}{N} - \frac{n_1^2}{2N}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right) - \frac{n_1}{n}a.$$

Daraus erhalten wir durch Differentiation:

$$di = \frac{1}{N}d(N + n_1) - \frac{N + n_1}{N^2}dN - \frac{n_1}{N}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)dn_1$$

$$+ \frac{n_1^2}{2N^2}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)dN - \frac{a}{n}dn_1$$

Ferner ist:

$$i\frac{dN}{N} = \frac{N + n_1}{N^2}dN - \frac{n_1^2}{2N^2}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)dN - \frac{an_1}{nN}dN,$$

so dass sich ergiebt:

$$di + i\frac{dN}{N} = \frac{1}{N}d(N + n_1) - \frac{n_1}{N}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)dn_1 - \frac{a}{n}dn_1 - \frac{n_1}{N}\frac{a}{n}dN.$$

Aus der Gleichung der Dissociationsisotherme lässt sich des weiteren der Wert:

$$\frac{1}{N}d(N + n_1) = \frac{2dn_1}{n_1} - \frac{n_1^2 e^{-\psi}}{K.N}\left[\frac{a}{n}dN + \left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)dn_1\right]$$

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 28 (1901).

ableiten, so dass wir unter Benutzung der Gleichung:

$$N = \frac{n_1 (n_1 e^{-\psi} + K)}{K},$$

schliesslich erhalten:

$$di + i\frac{dN}{N} = 2\frac{dn_1}{n_1} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right) dn_1 - \frac{a}{n} dN$$

und daraus:

$$dE = \frac{wRT}{\varepsilon}\left[2\frac{dn_1}{n_1} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right) dn_1 - \frac{a}{n} dN\right]$$

oder nach Ausführung der Integration:

$$E = \frac{wRT}{\varepsilon}\left[2 \log\frac{n_1}{n_1'} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right)(n_1 - n_1') - \frac{a}{n}(N - N')\right].$$

d. h. wir erhalten denselben Ausdruck, den wir früher aus der Formel von v. Helmholtz abgeleitet hatten.

Auch die seiner Zeit von mir[1]) gegebene rein thermodynamische Ableitung der Nernstschen Formel führt mutatis mutandis zu demselben Resultat. Ich will diese etwas umständliche Betrachtung hier nicht durchführen, da sie nichts prinzipiell Neues lehren würde.

Die obigen Rechnungen lehren, dass die Nernstschen Formeln Grenzgesetze sind, die nur dann strenge Gültigkeit beanspruchen können, wenn die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Partikeln vernachlässigt werden können, wenn also auch die van't Hoffschen Gesetze gelten. Der Versuch, die Nernstschen Formeln unter Aufgabe der van't Hoffschen Gesetze zu retten, ist nach meiner Ansicht vollkommen aussichtslos.

Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung.

Nach der älteren Theorie der verdünnten Lösungen, die keine Wechselwirkung zwischen den gelösten Massenteilchen annimmt, sollen zwei Nichtelektrolyte in verdünnten Lösungen keinerlei Beeinflussung ihrer Löslichkeit erkennen lassen. Tritt hingegen eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Partikeln ein, so muss natürlich auch eine Beeinflussung der Löslichkeit in Erscheinung treten.

Für einen schwerlöslichen Nichtelektrolyten wird in der gesättigten Lösung in dem reinen Lösungsmittel das einfache Löslichkeitsgesetz gelten, es wird mithin:

$$\varphi_1 - \varphi' = R \log C_1$$

sein, wenn sich φ_1 auf eine gelöste, φ' auf eine feste Molekel bezieht,

[1]) Diese Zeitschr. 35, 1 (1900).

und C_1 die Konzentration der gelösten Molekeln in der gesättigten Lösung bezeichnet. Für die Auflösung unseres Nichtelektrolyten in der Lösung eines anderen Nichtelektrolyten in demselben Lösungsmittel, die schon zu konzentriert ist, um die Wechselwirkung der gelösten Molekeln untereinander vernachlässigen zu können, nimmt die Funktion Φ die Gestalt an:

$$\Phi = n(\varphi - R\log C) + n_1(\varphi_1 - R\log C_1') + n_2(\varphi_2 - R\log C_2) + \frac{n_1 n_2}{n}\varphi_{12}.$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird daher:

$$\varphi_1 - \varphi' = R\log C_1' - \frac{n_2}{n}\varphi_{12}.$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichgewichtsbedingungen voneinander erhalten wir:

$$R\log\frac{C_1'}{C_1} = \frac{n_2}{n}\varphi_{12}$$

oder:

$$\frac{n}{n_2}\log\frac{C_1'}{C_1} = \frac{\varphi_{12}}{R}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung muss konstant sein, solange die Temperatur und der Druck konstant sind.

Die auf meine Veranlassung von W. Roth[1]) und L. Braun[2]) ausgeführten Versuche über die Löslichkeit von Stickoxydul, Stickstoff und Wasserstoff in verdünnten Auflösungen von Harnstoff haben ergeben, dass:

$$\frac{C_1'}{C} = 1, \text{ also } \varphi_{12} = 0$$

ist. Die Wechselwirkung zwischen elektrisch neutralen Molekeln ist also sehr klein. Das deckt sich vollkommen mit der ziemlich weitgehenden Gültigkeit der van't Hoffschen Gesetze für die verdünnten Auflösungen aller Nichtelektrolyte.

Ist die gesättigte Lösung des fraglichen Nichtelektrolyten in dem reinen Lösungsmittel schon zu konzentriert, um die Wechselwirkung zwischen den gelösten Partikeln vernachlässigen zu können, so hat die für das Gleichgewicht charakteristische Funktion die Gestalt:

$$\Phi = n(\varphi - R\log C) + n_1(\varphi_1 - R\log C_1) + \frac{n_1^2}{n}\varphi_{11},$$

und die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen dem festen Bodenkörper und der gesättigten Lösung wird daher:

$$\varphi_1 - \varphi' = R\log C_1 - \frac{2n_1}{n}\varphi_{11}.$$

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 114 (1897). [2]) Diese Zeitschr. **33**, 721 (1900).

Für die gemischte Lösung, welche n_2 Molekeln des fremden Nichtelektrolyten enthalten möge, erhält die Funktion Φ die Gestalt:

$$\Phi = n(\varphi - R\log C) + n_1'(\varphi_1 - R\log C_1') + n_2(\varphi_2 - R\log C_2) + \frac{n_1'^2}{n}\varphi_{11} + \frac{n_2^2}{n}\varphi_{22} + \frac{2n_1'n_2}{n}\varphi_{12}.$$

Die Konzentration der nunmehr gesättigten Lösung wird daher gegeben durch die Gleichgewichtsbedingung:

$$\varphi_1 - \varphi' = R\log C_1' - \frac{2n_1'}{n}\varphi_{11} - \frac{2n_2}{n}\varphi_{12}.$$

Da die linken Seiten dieser beiden Gleichungen nur von der Temperatur, dem Druck und der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängen, von den Konzentrationen aber vollständig unabhängig sind, so erhalten wir:

$$R\log C_1 - \frac{2n_1}{n}\varphi_{11} = R\log C_1' - \frac{2n_1'}{n}\varphi_{11} - \frac{2n_2}{n}\varphi_{12},$$

oder da für nicht zu konzentrierte Lösungen:

$$\frac{n_1}{n} = C_1; \quad \frac{n_1'}{n} = C_1'; \quad \frac{n_2}{n} = C_2$$

ohne wesentlichen Fehler gesetzt werden kann:

$$R\log\frac{C_1}{C_1'} = 2\varphi_{11}(C_1 - C_1') - 2\varphi_{12}C_2.$$

Setzen wir: $$\frac{2\varphi_{11}}{R} = A; \quad \frac{2\varphi_{12}}{R} = B,$$

wobei zu beachten ist, dass A und B konstant sind, solange die Temperatur und der Druck konstant bleiben, so erhalten wir für das Gesetz der Löslichkeitsbeeinflussung:

$$\log\frac{C_1}{C_1'} = A(C_1 - C_1') - BC_2.$$

Benutzt man als Lösungsmittel die verdünnte Auflösung eines binären Elektrolyten, so ergiebt sich das Gesetz für die Löslichkeitsbeeinflussung wie folgt:

Für die gesättigte Lösung des schwerlöslichen Nichtelektrolyten in dem reinen Lösungsmittel haben wir wieder die Gleichgewichtsbedingung:

$$\varphi' - \varphi_1 + R\log C_1 = 0.$$

Enthält die als Lösungsmittel angewendete Lösung des binären Elektrolyten in „n“ Molen Wasser, „n_0“ nicht dissociierte Molekeln, „n_k“

Kationen und ebensoviele Anionen, so wird die Gleichgewichtsbedingung:

$$\varphi' - \varphi_1 + R \log C_1' - \frac{2n_0}{n}\varphi_{01} - \frac{2n_k}{n}(\varphi_{11} + \varphi_{21}) = 0.$$

φ_{01} hängt ab von der Wechselwirkung der nicht dissociierten Molekeln des Elektrolyten und der gelösten Molekeln des Nichtelektrolyten, φ_{11}, bezw. φ_{21} von der Wechselwirkung zwischen den Kationen, bezw. den Anionen des Elektrolyten und den gelösten Molekeln des Nichtelektrolyten. Durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen voneinander ergiebt sich:

$$\log \frac{C_1'}{C_1} = \frac{2}{R}[c_0\varphi_{01} + c_k(\varphi_{11} + \varphi_{21})],$$

wenn wir für $\frac{n_0}{n}$ und $\frac{n_k}{n}$ die betreffenden Konzentrationen c_0 und $c_\varkappa$ einsetzen. Beträgt die Gesamtkonzentration des binären Elektrolyten in dem Lösungsmittel c, sein Dissociationsgrad α, so ist:

$$c_0 = (1-\alpha)c \quad \text{und} \quad c_k = \alpha c,$$

so dass unsere Gleichgewichtsbedingung die Gestalt annimmt:

$$\frac{1}{c}\log \frac{C_1'}{C_1} = \frac{2}{R}[(1-\alpha)\varphi_{01} + \alpha(\varphi_{11} + \varphi_{21})].$$

In verdünnten Lösungen wird das von der Wechselwirkung der elektrisch neutralen Teilchen untereinander abhängende φ_{01} stets sehr klein sein. Setzen wir:

$$\frac{2\varphi_{01}}{R} = A \quad \text{und} \quad \frac{2(\varphi_{11} + \varphi_{21})}{R} = B,$$

wo A und B wieder Konstanten sind, solange der Druck und die Temperatur konstant bleiben, so geht unsere Formel über in:

$$\frac{1}{c}\log \frac{C_1'}{C_1} = (1-\alpha)A + \alpha B.$$

Ist $\frac{C_1'}{C_1}$ von 1 nicht sehr verschieden, so können wir den Logarithmus auf der linken Seite unserer Gleichung in eine Reihe entwickeln, die wir mit dem linearen Gliede abbrechen. Wir erhalten so:

$$\frac{1}{c}\,\frac{C_1' - C_1}{C_1} = (1-\alpha)A + \alpha B.$$

Da A in der Regel sehr klein ist, α ferner, wenn es sich um einen starken Elektrolyten handelt, in verdünnten Lösungen mit der Konzentration nur wenig variiert, so wäre in erster Annäherung:

$$\frac{1}{c}\,\frac{C_1' - C_1}{C_1} = D,$$

d. h. gleich einer Konstanten zu setzen, solange der Druck und die Temperatur konstant bleiben. Diese Beziehung haben Euler[1]) und Rothmund[2]) in der That angenähert bestätigt gefunden. Da $C_1' < C_1$ zu sein pflegt — nur für Lösungen von Ammoniumnitrat konstatierte Rothmund eine schwache Löslichkeitserhöhung — so muss

$$D < 0$$

sein, d. h. die von der Wechselwirkung der Ionen und der elektrisch neutralen Molekeln abhängende Funktion des Druckes und der Temperatur wird in der Regel negative Werte haben.

Was endlich die Gesetze für die Löslichkeitsbeeinflussung eines binären Elektrolyten durch Nichtelektrolyte und andere Elektrolyte, die kein Ion mit ihm gemeinschaftlich haben, anbelangt, so ist bei deren Ableitung folgendes zu beachten.

Für das Gleichgewicht zwischen einem schwer löslichen festen binären Elektrolyten und seiner gesättigten Lösung besteht die allgemeine Bedingung:

$$\nu' \varphi' + \nu \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_0 \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} + \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = 0,$$

wenn wir wieder den Index 0 auf die nicht dissociierten Molekeln, den Index 1 auf die freien Kationen, den Index 2 auf die freien Anionen beziehen. Geht eine Molekel des Elektrolyten aus der festen Phase in die flüssige Phase über, so ist zu setzen:

$$\nu' = -1; \quad \nu = 0; \quad \nu_0 = 1 - \alpha; \quad \nu_1 = \nu_2 = \alpha,$$

wenn α den Dissociationsgrad des gelösten Elektrolyten in seiner gesättigten Lösung bezeichnet. Unsere Gleichgewichtsbedingung nimmt daher die Gestalt an:

$$-\varphi' + \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} + \alpha \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} - \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} \right) = 0.$$

Wegen des Dissociationsgleichgewichtes, das sich zwischen den freien Ionen und den nicht dissociierten Molekeln innerhalb der Lösung notwendigerweise herstellen muss, wird aber der mit α multiplizierte Klammerausdruck stets gleich Null sein. Die Bedingung für das Gleichgewicht wird also einfach:

$$-\varphi'' + \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = 0.$$

Nun ist:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_0} = \varphi_0 - R \log C_0 + \frac{2 n_0}{n} \varphi_{00} + \frac{2 n_1}{n} (\varphi_{01} + \varphi_{02});$$

[1]) Diese Zeitschr. 31. 360 (1899). [2]) Diese Zeitschr. 33, 401 (1900).

wir erhalten also für die Konzentration der gesättigten Lösung in dem reinen Lösungsmittel:

$$-\varphi' + \varphi_0 + \frac{2n_0}{n}\varphi_{00} + \frac{2n_1}{n}(\varphi_{01} + \varphi_{02}) = R \log C_0.$$

Benutzen wir als Lösungsmittel statt der reinen Substanz die Auflösung eines Nichtelektrolyten in derselben, welche N Mole enthält, so bleibt die Gleichgewichtsbedingung dieselbe bis auf ein Zusatzglied, das von der Wechselwirkung der nicht dissociierten Molekeln unseres Elektrolyten und der Molekeln des in dem Lösungsmittel enthaltenen Nichtelektrolyten abhängt. Wir erhalten demnach:

$$-\varphi' + \varphi_0 + \frac{2n_0'}{n}\varphi_{00} + \frac{2n_1'}{n}(\varphi_{01} + \varphi_{02}) + \frac{2N}{n}\varphi_{0N} = R \log C_0',$$

und durch Subtraktion dieser beiden Gleichungen:

$$R \log \frac{C_0'}{C_0} = 2\varphi_{00}(C_0' - C_0) + 2(\varphi_{01} + \varphi_{02})(C_1' - C_1) + \frac{2N}{n}\varphi_{0N}.$$

Bezeichnen wir den Dissociationsgrad des fraglichen Elektrolyten in den beiden gesättigten Lösungen mit α, bezw. α', die Gesamtkonzentration des Elektrolyten in den beiden Lösungen mit C, bezw. C', so geht unsere Formel über in:

$$R \log \frac{(1-\alpha')C'}{(1-\alpha)C} = 2\varphi_{00}[(1-\alpha')C' - (1-\alpha)C]$$
$$+ 2(\varphi_{01} + \varphi_{02})(\alpha' C' - \alpha C) + \frac{2N}{n}\varphi_{0N}.$$

Die Erfahrung lehrt nun, dass innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler für schwache Elektrolyte:

$$C = C'$$

also auch:

$$\alpha = \alpha'$$

ist. Demnach muss auch: $\varphi_{0N} = 0$

sein, eine weitere Instanz für die Geringfügigkeit der Wechselwirkung zwischen elektrisch neutralen Molekeln.

Verwendet man als Lösungsmittel die verdünnte Auflösung eines binären Elektrolyten, der mit dem auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Elektrolyten kein Ion gemeinschaftlich hat und auf den letzteren auch nicht chemisch einwirkt, so erhalten wir bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den elektrisch neutralen Molekeln die Gleichgewichtsbedingung:

$$-\varphi' + \varphi_0 - R \log C_0' + \frac{2n_1'}{n}(\varphi_{01} + \varphi_{02}) + \frac{2n_k}{n}(\varphi_{0k} + \varphi_{0a}) = 0,$$

wenn die als Lösungsmittel benutzte Lösung des binären Elektrolyten n_k Kationen und ebensoviele Anionen enthält.

Subtrahieren wir von der letzteren Gleichung die für die gesättigte Lösung in dem reinen Lösungsmittel bestehende Gleichgewichtsbedingung:

$$-\varphi' + \varphi_0 - R \log C_0 + \frac{2n_1}{n}(\varphi_{01} + \varphi_{02}) = 0,$$

so erhalten wir:

$$R \log \frac{C_0'}{C_0} = 2(\varphi_{01} + \varphi_{02})\left(\frac{n_1'}{n} - \frac{n_1}{n}\right) + \frac{2n_k}{n}(\varphi_{0a} + \varphi_{0k}),$$

oder da sehr angenähert:

$$\frac{n_1'}{n} = C_1', \quad \frac{n_1}{n} = C_1, \quad \frac{n_k}{n} = c_k$$

gesetzt werden kann:

$$\log \frac{C_0'}{C_0} = A(C_1' - C_1) + Bc_k.$$

Die nur von der Temperatur, dem Druck und der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängenden, von den Konzentrationen aber ganz unabhängigen Grössen A und B hängen ab von der Wechselwirkung zwischen den nicht dissociierten Molekeln des auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Elektrolyten und den Ionen desselben Elektrolyten, beziehlich des in dem Lösungsmittel enthaltenen fremden Elektrolyten. Bezeichnen wir wieder die Gesamtkonzentration des fraglichen Elektrolyten in den beiden gesättigten Lösungen mit C', bezw. C, seinen Dissociationsgrad in den beiden gesättigten Lösungen mit α', bezw. α, so geht unsere Formel über in:

$$\log \frac{(1-\alpha')C'}{(1-\alpha)C} = A(\alpha' C' - \alpha C) + Bc_k.$$

Das ist die strenge Formel. Handelt es sich um die Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung eines schwach dissociierten Elektrolyten, so wird mit grosser Annäherung:

$$1 - \alpha' = 1 - \alpha$$

sein. Bei nicht zu grosser Beeinflussung der Löslichkeit können wir ferner:

$$\alpha' = \alpha$$

setzen, so dass wir in erster Annäherung die Formel erhalten:

$$\log \frac{C'}{C} = \alpha A(C' - C) + Bc_k.$$

αA, sowie B bleiben konstant, solange der Druck und die Temperatur konstant bleiben.

Der zu dem Löslichkeitsproblem in einer gewissen Beziehung stehende Nernstsche Verteilungssatz nimmt, wenn man die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln berücksichtigt, die folgende Gestalt an.

Es sei die Anzahl der gelösten Molekeln in der einen Phase n_1, in der anderen n_1', so ist die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$\varphi_1 - R \log C_1 + 2 C_1 \varphi_{11} = \varphi_1' - R \log C_1' + 2 C_1' \varphi_{11}',$$

vorausgesetzt, dass der zu verteilende Körper in den beiden ineinander unlöslichen Flüssigkeiten dasselbe Molekulargewicht hat. Wir können dieser Gleichgewichtsbedingung die Form geben:

$$\log \frac{C_1}{C_1'} = \frac{\varphi_1 - \varphi_1'}{R} + \frac{2}{R}(C_1 \varphi_{11} - C_1' \varphi_{11}').$$

Ist die zu verteilende Substanz in den beiden Flüssigkeiten nicht zu leicht löslich, so dass die betreffenden gesättigten Lösungen nur mässig konzentriert sind, so erhalten wir für die Konzentrationen der beiden gesättigten Lösungen die beiden Bedingungsgleichungen:

$$\Phi' - \varphi_1 + R \log c_1 - 2 c_1 \varphi_{11} = 0,$$
$$\Phi' - \varphi_1' + R \log c_1' - 2 c_1' \varphi_{11}' = 0,$$

wo Φ' eine Funktion der Temperatur und des Druckes ist. Durch Subtraktion erhalten wir aus diesen beiden Gleichungen:

$$\frac{\varphi_1 - \varphi'}{R} = \log \frac{c_1}{c_1'} - \frac{2}{R}(c_1 \varphi_{11} - c_1' \varphi_{11}').$$

c_1 und c_1' geben die Konzentrationen der bei derselben Temperatur gesättigten Lösungen, bei welcher die Verteilung der fraglichen Substanz zwischen den beiden Lösungsmitteln ausgeführt wurde. Durch Einsetzen des zuletzt für:

$$\frac{\varphi_1 - \varphi'}{R}$$

gefundenen Wertes in die für die Verteilung gefundene Gleichgewichtsbedingung erhalten wir:

$$\log \frac{C_1 c_1'}{C_1' c_1} = \frac{2 \varphi_{11}'}{R}(c_1' - C_1') - \frac{2 \varphi_{11}}{R}(c_1 - C_1).$$

Die vier Konzentrationen C_1, C_1', c_1 und c_1' sind experimentell ermittelbar. Es liessen sich dann also durch Verteilungsversuche die beiden Konstanten φ_{11} und φ_{11}' ermitteln, die von der Wechselwirkung der Molekeln ein und derselben Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln abhängen.

Das chemische Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die vorstehenden thermodynamischen Betrachtungen liessen sich noch ins Unendliche weiterspinnen: es müssen eben die sämtlichen auf thermodynamischer Grundlage abgeleiteten Gesetze modifiziert werden. Nur noch eine kurze Bemerkung bezüglich des chemischen Gleichgewichtes sei mir gestattet.

Wenn zwei Nichtelektrolyte, wie z. B. Rohrzucker und Wasser, durch chemische Einwirkung aufeinander zwei neue Nichtelektrolyte, in unserem Falle Dextrose und Lävulose, entstehen lassen, so wird die Bedingung für das chemische Gleichgewicht zwischen diesen vier Bestandteilen durch die alte wohlbekannte Formel:

$$\frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} = K$$

gegeben, da ja alle Instanzen dafür sprechen, dass elektrisch neutrale Massenteilchen innerhalb verdünnter Lösungen keine nennenswerte Wechselwirkung aufeinander ausüben.

Es ist:
$$\log K = \frac{\varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_1 - \varphi_2}{R}$$

von den Konzentrationen der vier Nichtelektrolyten vollkommen unabhängig, dasselbe hängt aber ausser von der Temperatur und dem Druck von der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels sowohl als der vier in der Lösung befindlichen Nichtelektrolyte ab.

Bringen wir in die Lösung der beiden chemisch aufeinander einwirkenden Nichtelektrolyte 1 und 2 einen binären Elektrolyten, der an dem chemischen Umsatz nicht teilnimmt, so verfallen die Molekeln der vier im chemischen Gleichgewichte befindlichen Nichtelektrolyte der Wechselwirkung mit den Ionen des hinzugefügten Elektrolyten. Die Gleichgewichtsbedingung wird dann:

$$\log \frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} = \frac{\varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_1 - \varphi_2}{R} + \frac{n_k}{nR}(\varphi_{3k} + \varphi_{4k} - \varphi_{1k} - \varphi_{2k}),$$

wenn die „n“ Molekeln Lösungsmittel „n_k“ Kationen und ebenso viele Anionen gelöst enthalten, und die doppelt indizierten Grössen φ die durch die Wechselwirkung der Ionen und der verschiedenen elektrisch neutralen Molekeln bedingten thermodynamischen Potentiale bezeichnen.

Es leuchtet ein, dass der Zusatz des Elektrolyten eine Verschiebung des Gleichgewichtes bedingen muss, solange:

$$\varphi_{3k} + \varphi_{4k} - \varphi_{1k} - \varphi_{2k} \gtrless 0$$

ist. Dieser Fall kann eintreten, muss aber nicht notwendigerweise eintreten.

Diese Betrachtung führt zu einer merkwürdigen Folgerung.

Gesetzt die Konzentrationen der vier beobachteten Nichtelektrolyten in der Lösung betrügen:

$$c_1,\ c_2,\ c_3,\ c_4,$$

seien also von den dem chemischen Gleichgewicht entsprechenden Werten verschieden. Dann wird natürlich im Schosse der Lösung eine chemische Reaktion vor sich gehen, die erst dann zum Stillstand kommt, wenn:

$$c_1 = C_1,\ c_2 = C_2,\ c_3 = C_3,\ c_4 = C_4$$

geworden ist, d. h. wenn das chemische Gleichgewicht sich wieder hergestellt hat. Während dieser chemischen Reaktion muss Kraft des zweiten Hauptsatzes die Funktion Φ wachsen, d. h. wenn keine Änderungen der Temperatur und des Druckes eintreten, muss:

$$-\varphi_1 + R\log c_1 - \varphi_2 + R\log c_2 + \varphi_3 - R\log c_3 + \varphi_4 - R\log c_4 + \\ + \frac{n_k}{n}\Sigma\varphi_k > 0$$

sein; für das Gleichgewicht hingegen muss die Bedingung:

$$-\varphi_1 + R\log C_1 - \varphi_2 - R\log C_2 + \varphi_3 - R\log C_3 + \varphi_4 - R\log C_4 + \\ + \frac{n_k}{n}\Sigma\varphi_k = 0$$

erfüllt sein. Durch Kombination dieser beiden Ausdrücke ergiebt sich zunächst die Bedingung:

$$\log\frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} - \log\frac{c_3 c_4}{c_1 c_2} > 0$$

für die Möglichkeit des Eintrittes einer Reaktion. Setzen wir:

$$\frac{\varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_1 - \varphi_2}{R} = \log K,$$

$$\frac{1}{R}\Sigma\varphi_k = a,$$

so ist:

$$\frac{C_3 C_4}{C_1 C_2} = Ke^{\frac{a n_k}{n}}.$$

Sonach wird die Bedingung für die Möglichkeit einer Reaktion:

$$Ke^{\frac{a n_k}{n}} - \frac{c_3 c_4}{c_1 c_2} > 0,$$

oder:

$$c_1 c_2 K e^{\frac{a n_k}{n}} - c_3 c_4 > 0.$$

Für: $c_1 = C_1,\ c_2 = C_2,\ c_3 = C_3,\ c_4 = C_4$

geht diese Ungleichung über in die Gleichung:

$$C_1 C_2 K e^{\frac{a n_k}{n}} - C_3 C_4 = 0.$$

Genau denselben Bedingungen muss nun aber die Geschwindigkeit der Reaktion entsprechen: dieselbe muss, solange die zum Gleichgewicht führende Reaktion läuft, grösser als Null sein und gleich Null werden, sowie das Gleichgewicht erreicht ist. Wir können daher die Reaktionsgeschwindigkeit „v" dem ersten Ausdruck proportional setzen, also:

$$c_1 c_2 K e^{\frac{a n_k}{n}} - c_3 c_4 = \gamma v,$$

wenn γ einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet.

Verläuft die Reaktion nahezu eindeutig — vollständig wird das wohl keine Reaktion thun —, so sind nach erreichtem Gleichgewicht die Konzentrationen C_1 und C_2 sehr klein, die Konstante K wird dann also sehr grosse Werte haben, da C_3 und C_4 endlich sind. Wir können dann also den Subtrahendus der obigen Gleichung gegen den Minuendus vernachlässigen, so dass wir erhalten:

$$K e^{\frac{a n_k}{n}} c_1 c_2 = \gamma v.$$

Ist die Konzentration c_2 nahezu konstant, haben wir es also wie bei der Inversion des Rohrzuckers in wässeriger Lösung mit einem Vorgang erster Ordnung zu thun, so geht unsere Gleichung über in:

$$K e^{\frac{a n_k}{n}} c_1 = \beta v = -\beta \frac{dc_1}{dt},$$

da ja:

$$v = -\frac{dc_1}{dt},$$

d. h. gleich der Verminderung der Konzentration des den Umsatz erleidenden Körpers während der Zeiteinheit ist. Es wird also:

$$-\frac{1}{c_1}\frac{dc_1}{dt} = \frac{K}{\beta} e^{\frac{a n_k}{n}}.$$

Das ist die allbekannte Differentialgleichung von Wilhelmi. Es wird jedoch infolge der Wechselwirkung zwischen den Ionen des hinzugefügten Elektrolyten und den elektrisch neutralen Molekeln, zwischen denen ein chemischer Umsatz stattfindet, die Geschwindigkeitskonstante verändert, und zwar vergrössert oder verkleinert, je nachdem

$$a \gtrless 0$$

ist. Meine Theorie lässt also, rein infolge der physikalischen Wechselwirkung zwischen Ionen und nicht dissociierten Molekeln, deren Bestehen durch die Löslichkeitsbeeinflussung erwiesen ist, eine — gebrauchen wir den seit Berzelius sanktionierten Ausdruck — katalytische Beschleunigung oder Verlangsamung der Reaktion vorhersehen, solange

$$a \gtrless 0$$

ist, d. h. solange die Wechselwirkung zwischen den Ionen des katalysierenden Elektrolyten und den entstehenden elektrisch neutralen Molekeln grösser ist als die zwischen den besagten Ionen und den verschwindenden Molekeln. Es müsste demnach eine gesetzmässige Beziehung zwischen den Abweichungen der Elektrolyte von den für ideale Lösungen gültigen Gesetzen und ihrer katalytischen Wirksamkeit bestehen.

Aber, wird man fragen, welcher Art sind denn nun die Kräfte, durch deren Eingreifen dieses abweichende Verhalten der Elektrolyte in verdünnten Lösungen bedingt sein soll.

Die unseren ganzen Betrachtungen zu Grunde liegende Hypothese von Arrhenius unterscheidet zwischen den elektrisch geladenen Ionen und den elektrisch neutralen, nicht dissociierten Molekeln. Die Wechselwirkung zwischen den elektrisch geladenen Ionen würde dann wohl in erster Linie eine elektrostatische Anziehung, bezw. Abstossung sein. Es könnte dann aber die ganze Wechselwirkung zwischen den freien Ionen nicht schwer ins Gewicht fallen, da innerhalb der Lösung aller Wahrscheinlichkeit nach ein Ion einem anderen gleich geladenen Ion ebenso oft in die Nähe kommen wird, wie einem entgegengesetzt geladenen Ion. Im Mittel also — und unseren Messungen sind ja immer nur solche Mittelzustände zugänglich — würden sich die elektrostatischen Einwirkungen der freien Ionen aufeinander zu Null kompensieren, so dass die ganzen Abweichungen der realen Lösungen von den für ideale Lösungen gültigen van't Hoffschen Gesetzen auf die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen und den nicht dissociierten Molekeln zurückzuführen wären. Es ist das ein Gedanke, den Nernst schon vor Jahren mir gegenüber einmal mündlich geäussert hat.

Diese Wechselwirkung müsste, soweit ich augenblicklich sehe, in erster Linie auf eine bewegende Kraft hinauslaufen. Jedem Ion kommt infolge seiner Ladung ein Feld zu. An jeden elektrisch neutralen Körper greifen aber in einem solchen Felde bewegende Kräfte an, falls seine Dielektrizitätskonstante von der seiner Umgebung verschieden ist, und zwar ist die Richtung dieser dem Quadrat der Feldintensität proportionalen Bewegungskräfte von dem Vorzeichen der Ladung des Ions, in

dessen Feld die elektrisch neutrale Molekel gerät, vollkommen unabhängig: die letztere wird angezogen oder abgestossen, je nachdem ihre Dielektrizitätskonstante grösser oder kleiner als die ihrer Umgebung ist.

Experimentelles.

Die vorstehend in einigen Hauptpunkten entwickelte Theorie regt eine ganze Reihe experimenteller Probleme an, deren einige wir bereits in Angriff genommen haben. Ohne den Veröffentlichungen meiner Schüler und Mitarbeiter vorgreifen zu wollen, lässt sich heute schon so viel sagen, dass sich ein Widerspruch zwischen meiner Theorie und der Erfahrung bisher noch nicht ergeben hat.

Was das mir speziell am Herzen liegende Problem bezüglich des Dissociationsgrades und des Dissociationsgleichgewichtes der stark dissociierten Elektrolyte anbelangt, so können die von mir abgeleiteten Gesetze nicht mit voller Schärfe experimentell geprüft werden. Denn da wir keine einwandsfreie Methode zur Bestimmung der Konzentration der Ionen besitzen, so müssten wir die letztere aus der Gefrierpunktserniedrigung, oder dem osmotischen Druck, oder der Dampfspannungserniedrigung berechnen. Da haben wir aber immer weniger Gleichungen als Unbekannte. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der beiden von der Wechselwirkung der gelösten Partikeln abhängigen Grössen „a“ und „b“ werden sich schwer auffinden lassen. Man kann zwar gemäss der oben entwickelten Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung eines Nichtelektrolyten durch einen Elektrolyten aus Löslichkeitsbestimmungen Aufschluss über die Wechselwirkung der elektrisch neutralen Molekeln des betreffenden Nichtelektrolyten und der Ionen des im Lösungsmittel vorhandenen Elektrolyten erhalten. Die so ermittelte Konstante ist aber abhängig von der chemischen Zusammensetzung des jeweilig untersuchten Nichtelektrolyten, lehrt also garnichts über die Wechselwirkung zwischen den Ionen und den nicht dissociierten Molekeln ein und desselben Elektrolyten. Andererseits sind die stark dissociierten Elektrolyte meist so leicht löslich, dass auf sie die Formeln für die Löslichkeitsbeeinflussung durch einen zweiten Elektrolyten nicht anwendbar sind.

Es bleibt also zunächst garnichts anderes übrig, als zu untersuchen, ob wir mit Hilfe der obigen Theorie zu einer konsequenten Beschreibung der an stark dissociierten Elektrolyten beobachteten Erscheinungen gelangen können oder nicht, ob also die von mir vorgeschlagene Theorie innere Widersprüche enthält oder nicht.

Legen wir uns zunächst folgende Frage vor: lassen sich für die

einzelnen stark dissociierten Elektrolyte Werte der beiden Grössen:

$$\frac{a}{n} \text{ und } \frac{b}{n}$$

ausfindig machen, die so beschaffen sind, dass die mit Hilfe derselben aus der neuen Gefrierformel:

$$n_1\left(1 - \frac{aN}{n}\right) = \left[\frac{q_0}{RT_0^2}(T_0 - T) \times 10^3 - N\right] + \frac{n_1^2}{2}\left(\frac{b}{n} - \frac{2a}{n}\right)$$

berechneten Ionenkonzentrationen der neuen Gleichung der Dissociationsisotherme:

$$\frac{n_1^2}{N - n_1} e^{-\frac{aN}{n} + n_1\left(\frac{2a}{n} - \frac{b}{n}\right)} = K,$$

sowie der neuen Formel für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente:

$$E = \frac{wRT}{\varepsilon}\left[2 \log \frac{n_1}{n_1'} - \left(\frac{b}{n} - \frac{a}{n}\right)(n_1 - n_1') - \frac{a}{n}(N - N')\right]$$

genügen?

Das ist nun in der That möglich, wenigstens für verdünnte Lösungen (0·1-norm. bis 0·01-norm.), und auf solche müssen wir aus mehr wie einem Grunde unsere Untersuchungen vorläufig beschränken. Denn die obigen Formeln sind, worauf besonders Gewicht zu legen ist, unter der Voraussetzung abgeleitet, dass in der zu untersuchenden Auflösung des Elektrolyten nur eine Art von Molekeln und deren Ionen vorhanden ist. Das trifft gewiss nur für verdünnte Auflösungen zu. Häufen sich doch in neuester Zeit die Beobachtungen, die darauf schliessen lassen, dass die Existenz von Molekularaggregaten innerhalb der Lösungen der Elektrolyte eine sehr viel häufigere Erscheinung ist, als man bisher angenommen hat.

Es käme ferner in Betracht, dass die beiden Grössen $\frac{a}{n}$ und $\frac{b}{n}$ bei der Berechnung der Ionenkonzentration aus der Gefrierformel nur für verdünnte Auflösungen, deren Gefrierpunkte nahe bei einander liegen, mit hinreichender Schärfe als konstant betrachtet werden können. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen scheint aber die Veränderlichkeit der Grössen a und b mit der Temperatur nur eine geringfügige zu sein.

Machen wir ferner, auf Grund der am Schluss des theoretischen Teiles angestellten Betrachtungen die vereinfachende Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen den freien Ionen als sehr klein vernachlässigt werden kann, die sämtlichen Abweichungen von den van't Hoffschen Gesetzen also hauptsächlich durch die Einwirkung der Ionen auf die

elektrisch neutralen Molekeln bedingt sind. Dann würde die Gefrierformel:

$$n_1\left(1-\frac{aN}{n}\right)=\left[\frac{q_0}{RT_0^2}(T_0-T)\times 10^3-N\right]+\frac{n_1^2 a}{n},$$

die Gleichung der Dissociationsisotherme:

$$\frac{n_1^2}{N-n_1}e^{\frac{a}{n}(2n_1-N)}=K,$$

und die Formel für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente:

$$E=\frac{wRT}{\varepsilon}\left[2\log\frac{n_1}{n_1'}-\frac{a}{n}(n_0-n_0')\right],$$

wenn n_0, bezw. n_0' wieder die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl der nicht dissociierten Molekeln in den beiden Lösungen bezeichnet.

Auch diese vereinfachende Annahme möchte ich zunächst nur für verdünnte Lösungen machen, denn es wäre immerhin denkbar, dass in konzentrierteren Lösungen die an sich schwache Wechselwirkung zwischen den freien Ionen sich geltend macht.

Kaliumchlorid.

Für dieses Salz liegen zwei unabhängige Versuchsreihen für die Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter Lösungen vor. Die Versuchsreihe von Abegg[1]) liefert bei Anwendung der einfachen van't Hoff-schen Gefrierformel die folgenden Ionenkonzentrationen:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·0237	0·0212	0·180
0·0354	0·0313	0·239
0·0469	0·0407	0·267
0·0583	0·0502	0·311
0·0697	0·0588	0·317

Setzen wir:

$$\frac{a}{n}=-7,$$

so berechnen sich nach meiner neuen Gefrierformel und der neuen Gleichung der Dissociationsisotherme die folgenden zusammengehörenden Werte:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}e^{\frac{a}{n}(2n_1-N)}$
0·0237	0·0208	0·132
0·0354	0·0302	0·147

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 207 (1896).

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{\frac{a}{n}(2n_1-N)}$
0·0469	0·0384	0·141
0·0583	0·0463	0·141
0·0697	0·0525	0·125
		Mittel 0·137

Aus den von Loomis[1]) ermittelten Gefrierpunktserniedrigungen berechnen sich gemäss der van't Hoffschen Gefrierformel die folgenden Ionenkonzentrationen:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·1	0·0857	0·515
0·05	0·0443	0·343
0·035	0·0316 (?)	0·291 (?)
0·03	0·0269	0·231
0·02	0·0182	0·187
0·01	0·00941	0·149

Setzen wir wieder: $\frac{a}{n} = -7,$

so erhalten wir mit Hilfe der neuen Formeln die folgenden zusammengehörenden Werte:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{\frac{a}{n}(2n_1-N)}$
0·1	0·0714	0·132
0·05	0·0411	0·152
0·035	0·0306 (?)	0·179 (?)
0·030	0·0262	0·154
0·020	0·0180	0·145
0·010	0·00937	0·130

Während sich die Versuchsreihe von Abegg der neuen Theorie vortrefflich anschliesst, ist die mit Hilfe der Versuchsdaten von Loomis erlangte Übereinstimmung keine glänzende. Es sind offenbar bei den Versuchen von Loomis kleine Fehler in der Bestimmung der Konzentrationen unterlaufen, denn meine Messungen elektromotorischer Kräfte von Konzentrationselementen mit genau hergestellten Lösungen von sorgfältig gereinigtem Kaliumchlorid stimmen mit den Resultaten von Abegg vortrefflich überein.

Ich habe bei meinen neuen Messungen Kalomelelektroden verwendet, die bei gehöriger Sorgfalt sehr befriedigende Resultate lieferten. Die Elemente waren von absoluter Konstanz, und auch die Reproduzierbarkeit der Elektroden liess sich auf 0·1 — 0·2 Millivolt steigern. Ich

[1]) Wied. Ann. **57**, 495 (1896).

will die bei der Herstellung der Elektroden eingehaltenen Vorsichtsmassregeln hier nicht auseinander setzen. Ich hoffe, dass sich dazu in Bälde eine passendere Gelegenheit finden wird.

Es bezeichnet:

N die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl Mole Kaliumchlorid in der konzentrierteren Lösung,

N' dieselbe Grösse für die verdünntere Lösung,

E die bei 18° gefundene elektromotorische Kraft.

N	N		E
0·01999	0·01000		0·01605 Volt
			0·01611 „
			0·01607 „
			0·01602 „
		Mittel	0·01608 Volt
0·03003	0·01000		0·02564 Volt
			0·02560 „
			0·02558 „
		Mittel	0·02561 Volt
0·03507	0·02000		0·01291 Volt
			0·01286 „
			0·01281 „
			0·01293 „
		Mittel	0·01288 Volt
0·05009	0·02000		0·02115 Volt
			0·02113 „
			0·02135 „
			0·02137 „
		Mittel	0·02125 Volt

Von diesen elektromotorischen Kräften haben wir gemäss unserer Theorie:

$$\frac{7\,w\,R\,T}{\varepsilon}(n_0 - n_0')$$

abzuziehen, um das Verhältnis der Ionenkonzentrationen:

$$\frac{n_1}{n_1'}$$

berechnen zu können. Für die Berechnung dieses bei den absichtlich sehr klein gewählten Konzentrationsintervallen ebenfalls sehr kleinen Korrektionsgliedes habe ich die auf Grund der Daten von Loomis berechneten Ionenkonzentrationen verwendet. So ergeben sich für die korrigierten elektromotorischen Kräfte und die Verhältnisse der Ionenkonzentration die folgenden Werte:

$\frac{N}{N'}$	E korrigiert	$\frac{n_1}{n_1}$
$\frac{0{\cdot}01999}{0{\cdot}01000}$	0·01598 Volt	1·9000
$\frac{0{\cdot}03003}{0{\cdot}01000}$	0·02533 „	2·7669
$\frac{0{\cdot}03507}{0{\cdot}01999}$	0·01267 „	1·6637
$\frac{0{\cdot}05009}{0{\cdot}01999}$	0·02064 „	2·2917

Setzen wir nunmehr mit Loomis für:

$$N = 0{\cdot}01, \qquad n_1 = 0{\cdot}00937,$$

so ergiebt sich die folgende Reihe:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$	$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{\frac{a}{n}(2n_1-N)}$
0·01000	0·00937	0·139	0·130
0·01999	0·01781	0·145	0·130
0·03003	0·02593	0·165	0·142
0·03507	0·02963	0·161	0·136
0·05009	0·04081	0·179	0·144
		Mittel	0·136

Es ergiebt sich also genau dieselbe Dissociationskonstante, welche wir aus den Abeggschen Versuchsdaten berechnet hatten. Die neuen Gleichungen für die Gefrierpunktserniedrigung, die Dissociationsisotherme und die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente führen mithin zu demselben Resultate. Damit ist für die Richtigkeit der absoluten Werte der Ionenkonzentrationen noch nichts erwiesen, wohl aber zeigen die übereinstimmenden Resultate dieser voneinander ganz unabhängigen Versuchsreihen, dass meine Theorie an keinen inneren Widersprüchen leidet, und dass dieselbe, zunächst unter alleiniger Berücksichtigung der durch die Einwirkung der Ionen auf die nicht dissociierten Molekeln bedingten Störungen, zu einer konsequenten Beschreibung der an verdünnten Lösungen stark dissociierter Elektrolyte beobachteten Erscheinungen führt. Und das ist im Hinblick auf das vollständige Versagen der bisherigen Theorie gegenüber diesen Erscheinungen nach meinem Dafürhalten schon immerhin ein Fortschritt.

Wie verhalten sich nun die aus der Gefrierpunktserniedrigung, bezw. der elektromotorischen Kraft von Konzentrationselementen berechneten Ionenkonzentrationen zu den mit Hilfe des Leitvermögens ermittelten?

Da bin ich nun bei meinen Messungen auf eine merkwürdige

Schwierigkeit gestossen. Setzt man mit Kohlrausch[1]) für μ_∞ den Wert:

$$130 \cdot 1$$

ein, so erhält man für die Lösungen von 0·1—0·02-normal durchweg höhere Ionenkonzentrationen als mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung und der elektromotorischen Kraft der Konzentrationselemente. Für eine 0·01-norm. Lösung stimmen die beiden Werte innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler vollkommen genau überein:

$n_1 = 0{\cdot}00937$ aus der Gefrierpunktserniedrigung,
$= 0{\cdot}00941$ aus dem Leitvermögen.

Man hätte demnach erwarten sollen, dass für noch verdünntere Lösungen die Übereinstimmung zwischen den aus dem Leitvermögen und den aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Ionenkonzentrationen bestehen bleibe, da es ja von vornherein wahrscheinlich ist, dass für stark verdünnte Lösungen der Ionen die Beweglichkeiten derselben von der Konzentration unabhängig sind, und damit wäre die notwendige, aber auch zureichende Bedingung für die Brauchbarkeit des Leitvermögens als Mass für den Dissociationsgrad erfüllt.

Diese Erwartung wird aber getäuscht. Es ergeben sich im Gegenteil für noch verdünntere Lösungen aus der Gefrierpunktserniedrigung höhere Konzentrationen der Ionen, als man gemäss dem Leitvermögen erwarten sollte. Abegg fand für eine Lösung, die in 1000 g Wasser:

0·00488 Mole Kaliumchlorid

enthielt, die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta = 0{\cdot}0180,$$

woraus sich die Konzentration der Ionen zu:

$$n_1 = 0{\cdot}00482$$

berechnet. Demnach wäre das Kaliumchlorid in einer ca. $^1/_{200}$-norm. Lösung schon zu 98·9 $^0/_0$ dissociiert. Wenn nun auch dieser Wert gewiss etwas zu hoch ist, so lassen mir doch auch meine Messungen mit Konzentrationselementen keinen Zweifel darüber, dass man für sehr verdünnte Lösungen mit Hilfe des von Kohlrausch für μ_∞ angegebenen Wertes die Ionenkonzentrationen aus dem Leitvermögen zu niedrig berechnet.

Es wurden zwei Kombinationen durchgemessen:

N	N'	E
0·01000	0·005050	0·01601 Volt
		0·01592 „
		0·01591 „
		0·01593 „
		Mittel 0·01595 Volt

[1]) Sitzungsber. der Berl. Akad. d. Wissensch. **44**, 1002 (1901).

N	N'	E
0·02000	0·005050	0·03213 Volt
		0·03212 „
		0·03221 „
		0·03215 „
		Mittel 0·03215 Volt

Die Korrektur wegen der nicht strengen Gültigkeit der Nernstschen Formel ist für die erste Kombination verschwindend klein. Es berechnet sich demnach: $\frac{n_1}{n_1'} = 1{\cdot}8981,$

und unter Benutzung des früher gefundenen Wertes für n_1 (0·00937):

$$n_1' = 0{\cdot}004941.$$

Für die zweite Kombination beträgt die entsprechende Korrektur:

0·00024 Volt,

und aus dem korrigierten Wert:

$$E' = 0{\cdot}03191 \text{ Volt},$$

für die elektromotorische Kraft des zweiten Konzentrationselementes berechnet sich: $n_1' = 0{\cdot}004927.$

Beide elektromotorischen Kräfte geben also untereinander vortrefflich übereinstimmende Werte für die Konzentration der Ionen in der ca. $^1/_{200}$-norm. Lösung. Der Mittelwert:

$$n_1' = 0{\cdot}004934$$

ist aber beträchtlich höher als der mit Hilfe des Leitvermögens berechnete Wert: $n_1' = 0{\cdot}004827.$

Ich halte es nun für im hohen Grade unwahrscheinlich, dass das Leitvermögen für die konzentrierteren Lösungen zu hohe, für die verdünnteren Lösungen dagegen zu niedrige Werte für den Dissociationsgrad liefert. Ich glaube vielmehr, dass der scheinbar zu kleine Wert, den das Leitvermögen für die Konzentration der Ionen in der 0·005-norm. Lösung liefert, darauf zurückzuführen ist, dass das auf unendliche Verdünnung bezügliche Leitvermögen etwas zu hoch ausgefallen ist. Nehmen wir an, dass das Kaliumchlorid in einer 0·001-norm. Lösung praktisch als vollkommen dissociiert betrachtet werden kann, so stimmt die mit Hilfe des Leitvermögens berechnete Ionenkonzentration vollkommen mit der überein, die wir aus der elektromotorischen Kraft der Konzentrationselemente berechnet haben. Denn das Leitvermögen für:

$$N = 0{\cdot}00505$$

beträgt nach Kohlrausch: 124·36,

so dass wir für das auf unendliche Verdünnung bezügliche Leitvermögen erhalten: $\frac{124{\cdot}36 \times 0{\cdot}00505}{0{\cdot}004934} = 127{\cdot}28,$

d. h. genau das von Kohlrausch für eine 0·001-norm. Lösung gefundene Leitvermögen: 127·34.

Berechnen wir nun für die von Loomis und mir durchgemessenen Konzentrationen unter Benutzung dieses Wertes für μ_∞ die Ionenkonzentrationen (n'_1), und vergleichen wir dieselben mit den aus der modifizierten Gefrierpunktsformel berechneten Werten, so ergiebt sich:

N	n_1	n_1'	$\frac{n_1}{n}$
0·01	0·00937	0·00962	1·026
0·02	0·01781	0·01885	1·061
0·03	0·02593	0·02790	1·076
0·035	0·02963	0·03235	1·092
0·050	0·04081	0·04547	1·114
0·10	0·0714	0·08802	1·233

Für die verdünnteste Lösung ist also die Abweichung zwischen der aus der Gefrierpunktserniedrigung und der aus dem Leitvermögen berechneten Ionenkonzentration schon ziemlich klein. Für die konzentrierteren Lösungen jedoch weichen die nach den beiden genannten Methoden berechneten Ionenkonzentrationen bedeutend voneinander ab, und zwar durchaus in dem Sinne, dass das Leitvermögen zu hohe Ionenkonzentrationen liefert. Das ist nun, wenn wir an der Arrheniusschen Theorie der Stromleitung in Elektrolyten festhalten, garnicht anders zu deuten, als dass sich die Beweglichkeiten der Ionen mit deren Konzentration ändern, und zwar mit steigender Konzentration grösser werden. Berechnen wir mit Hilfe der eingangs erwähnten Formel:

$$un_1 = 1{\cdot}035 \times w \times k \times 10^{-2}$$

das Produkt aus der Beweglichkeit der Kationen mal ihrer Konzentration und aus diesem Produkt durch Division mit den entsprechenden Werten von n_1 die Beweglichkeiten der Kationen in den verschieden konzentrierten Lösungen, so ergiebt sich die folgende Reihe:

N	n_1	$un_1 \times 10^6$	$u \times 10^5$
0·10	0·0714	57·63	80·71
0·05	0·0408	29·77	72·97
0·035	0·0296	21·19	71·59
0·03	0·0259	18·27	70·54
0·02	0·0178	12·34	69·33
0·01	0·00937	6·30	67·24

Das Resultat meiner älteren Versuche, dass die Beweglichkeiten der Ionen mit steigender Konzentration der letzteren steigen, bleibt also bestehen. Das Leitvermögen kann daher nur führ sehr verdünnte Lösungen — etwa von $^1/_{100}$-normal abwärts — als zuverlässiges Mass für

den Dissociationsgrad acceptiert werden, für höhere Konzentrationen jedoch fallen die mit Hilfe des Leitvermögens berechneten Dissociationsgrade viel zu hoch aus.

Natriumchlorid.

Für dieses Salz liegt eine wegen ihrer Vollständigkeit ausserordentlich wertvolle Versuchsreihe von Loomis[1]) vor. Dieselbe ergiebt bei Berechnung der Ionenkonzentrationen mit Hilfe der einfachen van't Hoffschen Gefrierformel nach Anbringung der von Loomis experimentell ermittelten Korrektion von 0·3 % wegen der Änderung der Konzentration der Lösungen durch die Eisausscheidung:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·01	0·00974	0·365
0·02002	0·01866	0·256
0·03004	0·02738	0·282
0·04005	0·03611	0·331
0·05007	0·04484	0·384
0·06009	0·05372	0·453
0·07014	0·06195	0·469
0·08017	0·07039	0·507
0·09022	0·07882	0·545
0·10026	0·08699	0·570

Setzt man in der neuen Formel für die Gefrierpunktserniedrigung und die Dissociationsisotherme:

$$\frac{a}{n} = -5,$$

so ergeben sich die folgenden zusammengehörenden Werte:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{\frac{a}{n}(2n_1-N)}$
0·02002	0·01852	0·210
0·03004	0·02696	0·209
0·04005	0·03526	0·223
0·05007	0·04339	0·235
0·06009	0·05151	0·250
0·07014	0·05856	0·234
0·08017	0·06561	0·229
0·09022	0·07236	0·223
0·10026	0·07843	0·213
	Mittel	0·225

Danach wäre also das Natriumchlorid bedeutend stärker dissociiert als das Kaliumchlorid, worauf schon andere Erscheinungen, wie z. B.

[1]) Wied. Ann. **51**, 500 (1894).

die stärkere Löslichkeitsbeeinflussung durch Natriumchlorid schliessen liessen.

Die von mir gemessenen, mit sorgfältig gereinigtem Natriumchlorid hergestellten Konzentrationselemente haben etwas geringere Dissociationsgrade, und infolge davon auch eine etwas kleinere Dissociationskonstante ergeben.

Die von mir bei 18° gefundenen elektromotorischen Kräfte waren:

N	N'		E
0·02000	0·01000		0·01295 Volt
			0·01291 „
			0·01290 „
			0·01296 „
		Mittel	0·01293 Volt
0·03003	0·01000		0·02045 Volt
			0·02065 „
			0·02058 „
		Mittel	0·02056 Volt
0·03999	0·02000		0·01263 Volt
			0·01265 „
			0·01273 „
			0·01270 „
		Mittel	0·01268 „
0·05007	0·02000		0·01669 Volt
			0·01667 „
			0·01668 „
			0·01674 „
		Mittel	0·01670 Volt
0·06005	0·03002		0·01256 Volt
			0·01256 „
			0·01252 „
			0·01255 „
		Mittel	0·01255 Volt

Benutzen wir wieder die von Loomis ermittelten Ionenkonzentrationen zur Berechnung der Korrektur wegen der nicht scharfen Gültigkeit der einfachen Nernstschen Formel, so erhalten wir die folgenden Werte für die korrigierten elektromotorischen Kräfte und die daraus berechneten Verhältnisse der Ionenkonzentrationen:

$\frac{N}{N'}$	E korrigiert	$\frac{n_1}{n_1'}$
$\frac{0\cdot02000}{0\cdot01000}$	0·01287 Volt	1·9152
$\frac{0\cdot03003}{0\cdot01000}$	0·02042 „	2·8039

$\frac{N}{N'}$	E korrigiert	$\frac{n_1}{n_1'}$
$\frac{0.03999}{0.02000}$	0.01252 „	1.8816
$\frac{0.05007}{0.02000}$	0.01644 „	2.2935
$\frac{0.06005}{0.03002}$	0.01228 „	1.8590

Setzen wir nunmehr mit Loomis für:

$$N = 0.02000, \qquad n_1 = 0.01852,$$

denn der für die $^1/_{100}$-norm. Lösung aus der Gefrierpunktserniedrigung erfliessende Wert der Ionenkonzentration ist wohl sicher etwas zu hoch, so erhalten wir die folgende Reihe zusammengehörender Werte:

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1} e^{\frac{a}{n}(2n_1-N)}$
0.01000	0.00967	0.281 (?)
0.02000	0.01852	0.210
0.03003	0.02711	0.223
0.03999	0.03485	0.204
0.05007	0.04248	0.200
0.06005	0.05041	0.215
		Mittel 0.210

Das Mittel ist unter Ausschluss des etwas zu hohen Wertes für die verdünnteste Lösung gebildet worden, denn bei so weitgehender Dissociation bedingen schon die kleinsten Fehler in der Bestimmung der Ionenkonzentration sehr grosse Abweichungen der Dissociationskonstante. Die übrigen fünf Werte der Dissociationskonstante stimmen untereinander sehr gut überein, und der Mittelwert:

0.210

liegt dem aus den Versuchsdaten von Loomis berechneten:

0.225

sehr nahe. Also auch für Natriumchlorid führen die Gefrierpunktserniedrigungen und die elektromotorischen Kräfte der Konzentrationselemente zu übereinstimmenden Resultaten.

Nähert sich nun schon das schwächer dissociierte Kaliumchlorid dem Zustande vollkommener Dissociation sehr viel schneller, als es bisher angenommen wurde, so müsste das für das etwas stärker dissociierte Natriumchlorid in erhöhtem Masse der Fall sein.

Das haben mir meine Messungen auch in der That wahrscheinlich gemacht.

Es wurden die beiden folgenden Kombinationen durchgemessen:

N	N'	E
0·01000	0·005000	0·01326 Volt
		0·01326 „
		0·01318 „
		Mittel 0·01323 Volt
0·02000	0·005000	0·02610 Volt
		0·02620 „
		0·02619 „
		0·02619 „
		Mittel 0·02617 Volt

Für die erste Kombination kann die einfache Nernstsche Formel ohne Bedenken angewendet werden. Es berechnet sich demnach:

$$\frac{n_1}{n_1'} = 1{\cdot}9503$$

und mit Hilfe des Wertes

$$n_1 = 0{\cdot}00967$$

erhält man: $n_1' = 0{\cdot}004958.$

Für die zweite Kombination beträgt die Korrektur wegen der nicht vollkommenen Gültigkeit der Nernstschen Formel:

0·00007 Volt.

Sonach berechnet sich aus der korrigierten elektromotorischen Kraft:

$$E = 0{\cdot}02610 \text{ Volt}$$

für das Verhältnis der Ionenkonzentrationen der Wert:

$$\frac{n_1}{n_1'} = 3{\cdot}7352$$

und unter Benutzung des Wertes:

$$n_1 = 0{\cdot}01852$$

erhalten wir: $n_1' = 0{\cdot}004958.$

Beide Messungsreihen führen also zu demselben Werte für die Konzentration der Ionen in der $^1/_{200}$-norm. Lösung, der demnach ein Dissociationsgrad von rund 99 $^0/_0$ entsprechen würde.

Demnach könnten wir praktisch das Natriumchlorid in einer $^1/_{500}$-norm. Lösung als vollkommen dissociiert betrachten.

Nun können allerdings die Gefrierpunktserniedrigungen von Loomis etwas zu hoch bestimmt worden zu sein. Es scheint das aber nicht der Fall zu sein, da die Messungen von H. Hausrath[1]) sehr angenähert zu demselben Resultat geführt haben:

[1]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1901.

N	n_1	$\frac{n_1^2}{N-n_1}$
0·00695	0·00676	0·253
0·01223	0·0116	0·217
0·01855	0·0173	0·249
		Mittel 0·240

während wir früher für die Dissociationskonstante die Werte 0·225, bezw. 0·210 erhalten haben.

Wie dem nun aber auch sein mag, so viel erweisen die auseinandergesetzten Rechnungen und Messungen unter allen Umständen, dass die von mir entwickelte Theorie keine inneren Widersprüche enthalten kann. Sie bietet also eine, und bis wir etwas besseres erhalten, die Lösung des lange diskutierten Problems, weshalb die stark dissociierten Elektrolyte den einfachen Gesetzen nicht gehorchen. Das Leitvermögen kann nach den auseinandergesetzten Versuchsergebnissen nur für sehr verdünnte Lösungen als Mass für den Dissociationsgrad acceptiert werden, da sich die Beweglichkeiten der Ionen allem Anschein nach mit der Konzentration der letzteren sehr erheblich ändern; ganz abgesehen von den grossen Schwierigkeiten, die die Bestimmung des Leitvermögens hoch verdünnter Lösungen bietet. Es wird für die Bestimmung der Konzentration der Ionen in erster Linie immer die Gefrierpunktserniedrigung in Betracht zu ziehen sein, während sich durch die Messung der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationselementen eine wertvolle Kontrolle und Vervollständigung der durch kryoskopische Beobachtungen erhaltenen Resultate gewinnen lässt. Ich betrachte es daher als eine der wichtigsten Aufgaben der physikalischen Chemie, die Genauigkeiten der kryoskopischen Messungen womöglich noch zu steigern, eine Aufgabe, die nach einigen bisher gesammelten Erfahrungen, bei Anwendung einer Differentialmethode, und bei sorgfältiger Berücksichtigung der bisher etwas vernachlässigten chemischen Seite dieser Messungen, nicht unlösbar zu sein scheint.

Berlin, Mai 1902,

II. chemisches Institut der königl. Universität.

Über die Genauigkeit des verbesserten Voltameters[1].

Von

Theodore W. Richards und **George W. Heimrod**.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Harvard College.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Einleitung.

In einem früheren vorläufigen Bericht[2]) war gezeigt worden, dass die störenden Einflüsse, die beim gewöhnlichen Silbervoltameter (oder besser „Coulometer")[3]) auftreten, damit zusammenhängen, dass sich von der Anode konzentrierte Lösung abwärts bewegt. Um diese Fehlerquelle auszuschliessen, lag es nahe, die Anode in eine feinporige Zelle zu setzen, welche diese schwere Flüssigkeit von der Kathode fernzuhalten im stande ist.

Das Gewicht des bei gegebener Stromstärke ausgeschiedenen Silbers wurde in einem solchen Voltameter bei möglichst vollständiger Ausschliessung aller denkbaren Fehlerquellen gefunden sehr nahe entsprechend dem Betrag von Kupfer, das in derselben Zeit in einem Kupfervoltameter niedergeschlagen worden war. Es war darum zu vermuten, dass mit einem solchen Voltameter der wahre Wert des elektrochemischen Äquivalents des Silbers bestimmbar sei.

Immerhin schien es in einer so wichtigen Angelegenheit ratsam, sich eine noch eingehendere Kenntnis über die konstante Wirksamkeit und die Zuverlässigkeit des neuen Apparates zu verschaffen, wie es

---

[1]) Aus den Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences (**37**, Nr. 16, Febr. 1902) übersetzt von A. Mittasch.

[2]) Richards, Collins und Heimrod, Proceedings **35**, 123 (1899). — Diese Zeitschr. **32**, 321 (1900).

[3]) Das Wort „Voltameter" war in Aufnahme gekommen, ehe die Dimensionen der elektrischen Masseinheiten festgestellt waren. Es kann leicht verwechselt werden mit dem ähnlichen Ausdruck „Voltmeter", der allgemein gebräuchlich und seinem Gegenstand durchaus angemessen ist. Jetzt, wo das Instrument auf eine höhere Stufe der Genauigkeit geführt ist, mag es angebracht sein, einen korrekteren Namen dafür zu wählen; wir schlagen die Bezeichnung „Coulometer" vor.

auch andererseits wünschenswert war, die Natur der Vorgänge, welche die ältere Form zu einer unzuverlässigen machten, genauer zu erforschen. Die nachstehend wiedergegebene Untersuchung wurde zu diesem Zweck ausgeführt.

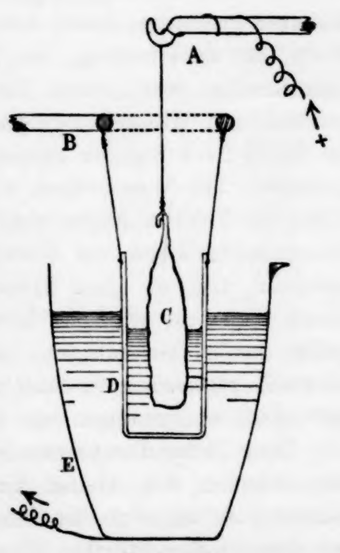
I. Die Unveränderlichkeit des Voltameters mit poröser Zelle.

Die erste Aufgabe war, zu erforschen, ob zwei hintereinander geschaltete Apparate immer dieselben Resultate liefern würden; mit anderen Worten, festzustellen, ob das neue Voltameter stets übereinstimmende Werte ergiebt.

Neun solcher Doppelversuche wurden ausgeführt. Die ersten davon waren grobe Orientierungsversuche und brauchen nicht wiedergegeben zu werden; die acht anderen finden sich in Tabelle 1.

Der verwendete Apparat war völlig übereinstimmend mit dem in dem früheren Bericht beschriebenen. Zum Zwecke einer leichteren Bezugnahme sei die Beschreibung hier wiederholt:

Kleine Cylinder aus porösem Thon, von Pukal (Berlin), für Messungen des osmotischen Druckes geeignet, dienten zur Aufnahme der Anode, so dass auf diese Weise die schwere Anodenlösung von der Kathode ferngehalten wurde. Diese Cylinder waren 50 mm hoch und 20 mm weit, ihre Wandstärke betrug nicht über 1 mm. Gereinigt wurden die Gefässchen durch Kochen mit Salpetersäure und durch nachfolgendes Auswaschen mit Wasser. Vor dem Gebrauch mussten sie sorgfältig getrocknet und auf das Vorhandensein von Rissen oder sonstigen Mängeln untersucht werden. Die Zelle wurde in die Lösung gehängt an Platindrähten, die an einem Glasring (zur Isolation) befestigt wurden. Mittels eines kleinen Hebers oder einer kleinen Pipette mit Gummikappe wurde die Flüssigkeit innerhalb des Thoncylinders immer etwas niedriger gehalten als die Lösung aussen, um die Diffusion nach der äusseren Flüssigkeit zu verhüten.



Zellvoltameter.
($^2/_3$ der natürlichen Grösse.)

A Glashaken zur Befestigung der Anode.
B Glasring zum Aufhängen der Thonzelle.
C Silberanode.
D Poröse Zelle.
E Platinkathode.

Die Kathoden bestanden aus grossen Tiegeln von nur 60 g Gewicht, mit einem Volum von 120 ccm und mit einem Ausguss versehen. Ein Tiegel bietet der atmosphärischen Luft mit ihren Unreinheiten eine geringere Fläche dar als eine Schale und gab bei unseren Versuchen eine gleichmässigere Abscheidung.

Die Anoden waren kleine Silberbarren, $5 \times 1 \times 1$ cm, von reinstem Metall, mit Silberdraht befestigt und nicht in Fliesspapier eingehüllt; als Elektrolyt wurde regelmässig verwendet eine Lösung von 10 g reinen frisch dargestellten Silbernitrats in 100 ccm.

Die Handhabung war einfach. Die Platintiegel wurden gereinigt, bei 160° getrocknet und nach 3—4 Stunden gewogen, während welcher Zeit sie sich in einem grossen Exsikkator, der im Wagezimmer stand, abgekühlt hatten. Um jeden Stromverlust während der Elektrolyse zu vermeiden, waren die verschiedenen Stative durch Glasplatten isoliert, und alle Verbindungsdrähte berührten nur Luft. Der Apparat war, wie bei den früheren Experimenten mit Kupfer, durch ein kleines Gehäuse geschützt; dieses wurde eingehüllt in ein feines baumwollenes Tuch, das dazu beitrug, den Staub fernzuhalten. Nachdem der Strom unterbrochen war, wurde der Elektrolyt entfernt; das Silber wurde zweimal mit Wasser ausgespült, eine dritte Füllung mit Wasser blieb im Tiegel 2—3 Stunden stehen, und eine vierte wurde darin über Nacht gelassen. Die Waschwässer wurden gesammelt und filtriert, wenn das Silber die Tendenz zeigte, abzubröckeln. In solchen Fällen gelangte ein Goochscher Tiegel zur Verwendung, um die einzelnen Teilchen zu sammeln, und ein ganz kleines Filter, das nachher verbrannt wurde, diente dazu, die winzigen Asbestflocken, die sich von der Schicht abgelöst hatten, aufzufangen. Am nächsten Morgen wurde der Tiegel nochmals gewaschen, zweimal mit reinem Alkohol abgespült und endlich getrocknet und gewogen wie vorher.

Diese Behandlungsweise leistete Gewähr für vollkommene Diffusion der zwischen den kleinen Krystallen befindlichen Reste der Lösung, während sie zugleich die Gefahr ausschloss, dass sich Silber auflöste, wie dies bei dem üblichen Waschen mit heissem Wasser geschehen kann.

Wie schon gesagt, wurden die Tiegel bei 160° getrocknet. Es wurde später gefunden, in Übereinstimmung mit Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, dass erst bei Rotglut die letzten eingeschlossenen Flüssigkeitsteilchen vertrieben werden können; jedoch da die festgehaltene Menge wohl nahe konstant ist, so behaftet dieser Umstand wahrscheinlich für den gegenwärtigen Zweck, wo es sich nur um die Differenz zweier Wägungen handelt, die Resultate nicht mit Ungenauigkeit.

Die Wägungen wurden an einer Wage ausgeführt, welche schon für dieselben Bestimmungen mit Kupfer gedient hat, und die auch für viele Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden ist. Die Genauigkeit der Wägung reicht bei kleineren Gegenständen bis zu etwa 0·02 mg. Alle Wägungen wurden in der Form von doppelter Substitution ausgeführt; die Gewichtsstücke waren natürlich sorgfältig geprüft. Da es sich nur um die Vergleichung von Silber mit Silber handelte, so würde die Reduktion auf den luftleeren Raum keine grössere Genauigkeit ergeben.

Der Unterschied zwischen dem Gewicht von Silbermengen, die sich in zwei verschiedenen Tiegeln abgesetzt hatten, betrug im Durchschnitt weniger als 0·1 mg, d. i. nur 4 : 100000. In anbetracht der Grösse der gewogenen Platingefässe ist diese Übereinstimmung so gut, als sie nur erwartet werden konnte; mithin scheint der Beweis für die konstante Wirksamkeit des Voltameters erbracht zu sein.

Tabelle 1.
Konstanz des Zellvoltameters.

Nr. des Experiments	Voltameter I Silbergewicht in g	Voltameter II Silbergewicht in g	Differenz in g	Prozentuale Differenz
2	2·43744	2·43749	0·05	0·002%
3	2·69691	2·69713	0·22	0·008
4	2·36193	2·36196	0·03	0·001
5	2·14900	2·14913	0·13	0·006
6	1·65485	1·65490	0·05	0·003
7	2·31480	2·31500	0·20	0·008
8	2·22258	2·22260	0·02	0·001
9	2·67264	2·67268	0·04	0·002
		Mittlere Differenz	0·09	0·004

Es ist natürlich zu erwägen, ob die Zahlen dieser Tabelle wirklich das Gewicht des Silbers darstellen, das durch die angewandte Elektrizitätsmenge ausgeschieden sein sollte. Es wäre immerhin möglich, dass der Fehler des alten Voltameters zwar eingeschränkt wäre, dass aber doch ein kleiner konstanter Fehler zurückbliebe. Die bei weitem wahrscheinlichste Ursache eines solchen zurückbleibenden Fehlers könnte liegen in der möglichen Diffusion oder dem Übergang der schweren Anodenflüssigkeit durch den Boden der porösen Zelle, obgleich sie beständig mittels einer Pipette oder eines Hebers entfernt wurde. Um diese Möglichkeit zu beseitigen, wurde der Boden der porösen Zelle und auch die Wand noch einige mm hoch mit geschmolzenem Paraffin bedeckt, welches die Poren vollständig verstopfte. Lediglich der obere Teil der Wand ermöglichte jetzt den Durchgang des elektrischen Stromes. Ein zehnter Versuch zeigte, dass ein Strom, der 1·83370 g Silber in

diesem Zellvoltameter abschied, in einem gewöhnlichen Zellvoltameter 1·83375 g niederschlug. Diese Differenz ist nicht grösser als ein möglicher experimenteller Fehler; deswegen darf man schliessen, dass der Einfluss der Diffusion unmerklich ist.

Es soll weiter unten gezeigt werden, dass der Umstand, welcher hauptsächlich die Unregelmässigkeiten des Lord Rayleighschen Voltameters verschuldet, wahrscheinlich die Existenz eines komplexen Ions ist; es ist darum nicht überraschend, wenn hier der Einfluss sowohl der Strömung wie der Diffusion gering ist. Dagegen wenn die Thonzelle zu grobkörnig oder zu gross gewählt wird, oder wenn es der Anodenflüssigkeit ermöglicht ist, in die Höhe zu steigen und so hindurch zu filtrieren, so beginnt die Wirkung der Diffusion sich zu zeigen. Derselbe Fehler tritt auf, wenn die innere Reibung der Lösung durch Temperatursteigerung vermindert wird, wie wir in dem vorigen Berichte zeigten. Wenn nun die Bildung von Silberionen an der Anode von störenden Nebenreaktionen begleitet ist, so hat man Grund anzunehmen, dass Abhilfe geschafft werden könne durch die Anwendung einer Anode von anderem Metall. Für diesen Zweck schien Zink besondere Vorteile zu bieten; es besitzt nur eine Wertigkeitsstufe und hat eine so bedeutende Lösungstension, dass die Verunreinigung des an der Kathode ausgeschiedenen Silbers durch Beimengungen von Zink ausgeschlossen ist.

Ein Zinkstab diente in den folgenden zwei Versuchen als Anode; er tauchte in eine 10 %ige Lösung von Zinknitrat, das aus demselben Metall durch Auflösung in Salpetersäure hergestellt war. Nachdem diese Flüssigkeit eine Woche über Zink gestanden hatte, wurde sie filtriert und das Zinknitrat auskrystallisiert. Die Kathodenlösung bestand wie gewöhnlich aus einer 10 %igen Lösung von Silbernitrat.

Tabelle 2.

Wirkungsweise einer Zinkanode.

Nr. des Experiments	Gewicht des Silbers im gewöhnlichen Zellvoltameter	Gewicht des Silbers im Voltameter mit Zinkanode	Differenz in g	Prozentuale Differenz
11	2·69702	2·69688	— 0·14	— 0·005 %
12	2·36195	2·36209	+ 0·15	+ 0·006
		Mittlere Abweichung	0·00	0·001

Bei dieser Elektrolyse wurde eine besondere Reaktion beobachtet. Der Zinkstab bedeckte sich mit einem beträchtlichen weissen, flockigen Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit gab die Reaktion auf Nitrit[1]). So wird die Bildung von Zinkionen begleitet von der Bildung

[1]) Siehe auch Senderens, Compt. rend. **104**, 504, sowie Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 197 Ref. (1887).

eines basischen Salzes und von Zinknitrit. Das NO_3'-Ion muss sich in NO_2' und O zersetzt haben. Dieselbe Reaktion findet statt, wenn sich Silber als Anode in seiner Nitratlösung befindet, jedoch in viel geringerem Betrage. Trotz der eben beschriebenen Unregelmässigkeiten ging die Abscheidung an der Kathode in völlig gleichmässiger Weise vor sich, und die Zahlen der Tabelle 2 zeigen, dass in dem einen Voltameter ebensoviel Silber niedergeschlagen ist, wie in dem anderen.

Noch ein anderes Mittel, das Zellvoltameter zu prüfen, wurde gefunden in der Vergleichung desselben mit einer Anordnung, welche die poröse Zelle völlig eliminiert, welche aber dessenungeachtet die Anodenlösung von der Kathode fernhält. Dieses Mittel besteht darin, dass man die Anode auf den Boden eines hohen Becherglases setzt, das mit konzentrierter Silbernitratlösung (200 g Salz in 1 Liter Lösung) gefüllt ist; die Kathode dagegen wird in den oberen Teil des Glases eingesenkt[1]). Die Anodenlösung wird schwerer und bleibt in der Umgebung der Anode, während die Kathodenlösung leichter wird und an die Oberfläche steigt. Um die Flüssigkeit in der Umgebung der Kathode vor zu weitgehender Verminderung der Konzentration zu schützen, ist es angebracht, die Kathode wenigstens 2 cm unter die Oberfläche einzusenken. Eine kreisförmige Scheibe von Platindrahtgeflecht (Netzelektrode), 6 cm im Durchmesser[2]), wurde als Kathode verwendet, da die vielen Öffnungen in dem Geflecht das Aufsteigen der verarmten Lösung erleichtern. Die Netzelektrode war mit einem stärkeren Platindraht umwickelt, und die Scheibe wurde gestützt durch vier radial verlaufende Drähte, so dass sie straff vom Mittelpunkt abstand. Die Entfernung zwischen dieser Kathode und der Anode betrug gegen 7 cm. Die Anode bestand aus einer Platte von reinem Silber, und der Platindraht, der zu ihr führte, war durch ein Glasröhrchen von der Flüssigkeit getrennt.

Der wichtigste Übelstand, dem man bei der Handhabung dieses Voltameters begegnet, ist die Gefahr, dass feine Silberkrystalle von dem biegsamen Geflecht abfallen. In den zwei unten angeführten Versuchen war jede Vorsichtsmassregel getroffen, um diese Fehlerquelle auszuschliessen, und man darf annehmen, dass keine merkliche Silbermenge verloren gegangen ist. Ein anderer Nachteil dieser Netzelektrode ist der Umstand, dass Metalle, die sich auf derselben niederschlagen, infolge der durch die Webstruktur bedingten feinen Zwischenräume sehr leicht kleine Mengen des Elektrolyten einschliessen. Sogar Silber, das sich in

[1]) Merrill, Phys. Review **10**, 169 (1900).

[2]) Paweck, Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen **46**, 570 (1898). — Winkler, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2192 (1899).

einem Tiegel niederschlägt, enthält etwas eingeschlossene Mutterlauge, der Niederschlag auf dem Drahtgeflecht enthält aber bedeutend mehr. Bei den zwei unten wiedergegebenen Versuchen war der erste Netzelektrodenniederschlag nach schwachem Glühen in einem grossen Porzellantiegel um 0·42 mg leichter geworden, der zweite um 0·72 mg, während die entsprechenden Tiegelniederschläge 0·20, bezw. 0·24 mg an Gewicht verloren. Diese Verluste müssen durch die Entfernung der zurückgehaltenen Lösung verursacht sein, wie auch eine hörbare Dekrepitation zeigt. In der folgenden Tabelle sind die Gewichte der geglühten Silberniederschläge wiedergegeben.

Tabelle 3.

Vergleich des Zellvoltameters mit dem Netzelektrodenvoltameter.

Nr. des Experiments	Gewicht des Silbers im Zellvoltameter	Gewicht des Silbers an der Netzelektrode	Differenz in mg	Prozentuale Differenz
13	2·10326	2·10344	+ 0·18	+ 0·009
14	2·31237	2·31234	— 0·03	— 0·001
		Mittlere Abweichung	+ 0·08	+ 0·004

Die Drahtnetzkathode zeigt also einen mittleren Überschuss von weniger als 0·1 mg. Diese Abweichung ist jedoch erklärlich, denn es ist sicher, dass das zurückgehaltene Silbernitrat beim Erhitzen Silbernitrit oder Silber gegeben hat. Wenn wir annehmen, dass die Temperatur des Erhitzens hoch genug war, um den Elektrolyten völlig zu zersetzen, so entspricht der mittlere Verlust von 0·57 mg einem Silberrückstand von gegen 0·1 mg, während der korrespondierende Rückstand von der verdünnteren Lösung, wie sie beim Zellvoltameter angewandt wurde, 0·02 mg nicht überschreiten konnte. Die Differenz zwischen den zwei Rückstandswerten (0·1 — 0·02 mg) ist genau dieselbe wie die mittlere Abweichung zwischen dem Zellvoltameter und dem Netzelektrodenvoltameter (Tabelle 3), so dass man sagen kann, dass die beiden Voltameter identische Resultate ergeben.

Ein wichtiger Punkt, der mit diesem Versuch zusammenhängt, ist der Umstand, dass die für die Silberabscheidung disponible Kathodenoberfläche bei Benutzung der Netzelektrode weniger als halb so gross ist als die Innenfläche des Platintiegels. Daher muss die Stromdichte in dem Drahtnetzvoltameter über zweimal so gross sein als in dem Normalvoltameter.

Die obigen Zahlen haben einen überzeugenden Beweis erbracht, dass das Zellvoltameter ein Mittel bietet, den Betrag des Silbers festzustellen, welcher thatsächlich der durchgesandten Elektrizitätsmenge ent-

spricht. Die mittleren Werte sind in der folgenden kurzen Tabelle zusammengestellt:

Mittlere Abweichung der zwei Zellvoltameter (hintereinander geschaltet)	$= \pm {}^4/_{100000}$
Differenz bei dem Zellvoltameter mit undurchlässigem Boden	$= - {}^8/_{100000}$
Differenz bei dem Voltameter mit Zinkanode	$= \pm {}^1/_{100000}$
Differenz (korr.) zwischen dem Netzvoltameter und dem Zellvoltameter	$= \pm 0$.

Die Übereinstimmung dieser Resultate ist so gut, als sie nur erwartet werden kann, da die Abweichungen die möglichen experimentellen Fehler nicht überschreiten. Mit Lord Rayleighs Methode, wenn nämlich zwei vollkommen gleiche Voltameter verglichen werden, haben Kahle[1]), sowie Rodger und Watson[2]) gezeigt, dass eine Genauigkeit von 6—7 : 100000 erreicht werden kann. Dagegen verursachte die geringste Veränderung der Grösse der Kathode oder der Anode, oder irgend einer anderen Bedingung, starke Abweichungen bis zum zehnfachen Betrage. Bei unseren obigen Versuchen konnten die Versuchsbedingungen in mannigfachster Weise verändert werden, ohne dass die Resultate hierdurch beeinträchtigt worden wären. Unter den verschiedenen Formen der oben beschriebenen Apparate ist das Zellvoltameter mit Silberanode das bequemste. Es ist darum für die folgenden Versuche als Normalinstrument gewählt worden.

II. Die Wirkungsweise jeder einzelnen Unregelmässigkeit an der Anode.

Es ist nach unseren früheren Untersuchungen einleuchtend, dass mehr als ein störender Einfluss an der Anode des Silbervoltameters existiert, und die Trennung und Feststellung der einzelnen Umstände ihrer Wirkungsart nach war eine Angelegenheit von beträchtlichem Interesse. Das Ergebnis ist lehrreich als ein Beispiel für die Menge verborgener geringfügiger Einflüsse, welche so oft das klare Resultat chemischer Experimente beeinträchtigen.

Qualitativ war bereits gefunden nicht nur saure Reaktion, sondern auch die Anwesenheit von Nitrit in der Anodenflüssigkeit, und in Fällen, wo die Anode sehr klein war, haben einige Forscher die Bildung einer gewissen Menge eines höheren Silberoxydes festgestellt. Überdies verlangt der feine krystallinische Silberstaub, der sich rings um die Anode bildet, eine Erklärung. Um das Problem zu lösen, erschien es angezeigt, künstlich verschiedene Zusätze in die reine Flüssigkeit in der Umgebung der Kathode einzuführen und deren Einfluss auf die Gewichtszunahme der Kathode zu erforschen.

---

[1]) Wied. Ann. **67**, 22. [2]) Phil. Trans. **186 A**, 633.

Der erste zu untersuchende Fremdstoff war Silbernitrit. Um dasselbe herzustellen, wendeten wir anfangs eine Methode von Proust[1]) an. Er hat gefunden, dass beim Kochen von Silbernitratlösung mit feinverteiltem Silber sich das Nitrit in merklichem Betrage bildet. Bei der Wiederholung dieses Versuches erhitzten wir pulverförmiges Silber, welches aus dem reinsten Silberchlorid nach der Methode von Stas reduziert worden war, in einer 10 $^0/_0$igen Silbernitratlösung. Nitrit wurde dabei thatsächlich gebildet, allein an der Oberfläche entstand ein sehr feiner Überzug von krystallisiertem, metallischem Silber, eine Komplikation, die hinzuweisen schien auf die Existenz einer Reaktion ähnlich der Auflösung von Kupfer in Kupfersulfat. Andererseits wurde gefunden, dass reines Silbernitrit in neutraler Silbernitratlösung ebenfalls einen feinen Silberspiegel bildet, wenn man das Ganze dem Licht aussetzt; demnach darf man annehmen, dass in beiden Fällen das Silber einfach durch die Zersetzung von Nitrit entstanden ist. Die mit Silber gekochte Lösung wurde durch einen Goochschen Tiegel filtriert und nach erfolgter Abkühlung in ein Voltameter mit Thonzelle eingeführt. Die Lösung mit dem Silbernitrit setzte 2·27945 g Silber ab, während reines Silbernitrat in einem anderen Normalvoltameter 2·27944 g abschied, eine Differenz von nur 0·01 mg (Vers. 15). — Offenbar hat das Nitrit keinen Einfluss auf die Kathode ausgeübt, und die Flüssigkeit in einem gewöhnlichen Voltameter kann schwerlich mehr Nitrit enthalten als eine Lösung, welche durch Kochen mit metallischem Silber hergestellt worden war. Um die Angelegenheit jedoch weiter zu erforschen, stellten wir Silbernitrit aus reinem Kaliumnitrit und Silbernitrat her[2]). Reines Kaliumhydroxyd wurde mit Salpetersäure neutralisiert; das Nitrat wurde umkrystallisiert und in einem Silbertiegel geschmolzen, worauf die entstandene Mischung von Nitrat und Nitrit mit heissem Wasser ausgezogen wurde. Die Hauptmenge des Nitrats wird hierauf durch Krystallisation beseitigt. Fügt man dann zu der Mutterlauge eine Lösung von Silbernitrat, so fällt Silbernitrit sogleich als eine dicke gelbe Paste nieder. Diese wird gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert, bis sich die Farbe in weiss umgewandelt hat. Das reine Silbernitrit wurde bis zur Sättigung in einer Silbernitratlösung aufgelöst und die so erhaltene Flüssig-

[1]) Journ. Phys. März 1806, 211, auch Nicholsons Journal 15, 378. Dieser Bericht ist offenbar in Vergessenheit geraten, denn kein Lehrbuch, einschliesslich Dammer, giebt denselben an, obgleich alle Prousts Beobachtung erwähnen. Nach langem Suchen durch die zu Prousts Zeiten veröffentlichten Journale haben wir den Bericht wieder gefunden.

[2]) Victor Meyer, Lieb. Ann. **171**, 23 (1874).

keit weiter verwendet, zuerst in dem Voltameter mit Thonzelle, sodann in einem Voltameter mit einer in Papier eingehüllten Anode.

Wie die folgende Tabelle zeigt, hat die gesättigte Lösung thatsächlich einen Einfluss auf die Gewichtszunahme der Kathode.

Tabelle 4.

Normalvoltameter, bezw. Voltameter mit einer an $AgNO_3$ gesättigten Lösung.

Nr. des Versuchs	Art des Voltameters mit dem Nitrit	Gew. des Silbers im gewöhnlichen Voltameter	Gew. des Silbers im Voltameter mit $AgNO_2$	Differenz in mg	Prozentualer Unterschied
16	Zellvoltameter	2·27944	2·28011	0·67	0·030
17	Filterpapiervoltameter	2·30276	2·30539	2·63	0·114

Da mit einer in Filterpapier eingehüllten Anode eine um 0·04—0·08 % höhere Gewichtszunahme als mit dem Zellvoltameter zu erwarten wäre, so verursacht das Nitrit in beiden Fällen einen Zuwachs von gleichem Betrage. Jedoch diese Zunahme zeigt sich nur dann, wenn die Lösung mit Nitrit gesättigt ist: sie ist darum hauptsächlich nur als ein Grenzfall bemerkenswert und kann schwerlich von Bedeutung sein in so verdünnten Nitritlösungen, wie sie sich von selbst an der Anode bilden.

Die Entstehung von Nitrit ist offenbar die Folge des Zerfalles des NO_3'-Ions in das Nitrition NO_2' und Sauerstoff, und der letztere wird wahrscheinlich durch das Silber aufgebraucht unter Bildung einer Oxydverbindung, die weiter unten in Erörterung gezogen werden soll.

Es ist durchaus nicht überraschend, dass diese Nebenreaktion im geringen Umfange Platz greift. Der elektrische Strom geht normaler Weise von der Anode in die Lösung über mittels der Bildung von Silberionen; aber eine geringe Verzögerung in dieser Reaktion (welche physikochemische Trägheit genannt werden könnte) würde sich in der Weise geltend machen, dass die in der Nähe vorhandenen Anionen mit betroffen würden, d. h. diese würden zum Ausgleich des Potentials ihre negative Elektrizität an die Anode abgeben. Natürlich ist das in der Nachbarschaft am reichlichsten vorhandene Anion das Nitration; sein Übergang aus dem Ionenzustande würde die Bildung von Nitrition und Sauerstoff ermöglichen, welcher sofort das reichlich vorhandene Silber oxydieren könnte [1]). Die Reaktion kann geschrieben werden:

$$NO_3 + 3Ag = Ag^{\cdot} + NO_2' + Ag_2O.$$

[1]) Über die wahrscheinliche Gegenwart von Silber in übersättigter Lösung rings um die Anode soll weiter unten gehandelt werden.

So könnte die Elektrolyse einer starken Lösung von Silbernitrat hinauslaufen auf die Neutralisation einer vorher sauren Lösung — eine Annahme, welche übereinstimmt mit den Resultaten, zu denen Rodger und Watson[1]) bei Verwendung 30%iger Silbernitratlösungen gelangt sind. Es ist möglich, dass auch ein höheres Oxyd gefunden werden könnte, wenn die Anode sehr klein ist.

Aber Kahle[2]) fand, dass in schwächeren Lösungen Säure entstand, statt zu verschwinden, und wir haben dieses Resultat durch eine Nachprüfung bestätigt. Sicher muss dies mit noch einer anderen Unregelmässigkeit zusammenhängen. Wenn die Lösung verdünnt und neutral ist, so sind O''- und OH'-Ionen beide in gewissem Betrage vorhanden, wie die neuere elektrochemische Theorie lehrt. Die grössere Leichtigkeit der Ladungsabgabe würde ihre verhältnismässig geringe Konzentration kompensieren, und Spuren von negativer Elektrizität könnten auf diesem Wege die Lösung verlassen, wobei dann Silberoxyd oder sogar Sauerstoffgas gebildet würde. Diese Reaktion würde einen Überschuss von $H^{\cdot}$-Ion (mit saurer Reaktion) in der Lösung lassen, was bei dem durch das Nitrit hervorgerufenen Zustande nicht der Fall ist. Auf diese Weise liesse sich die in Frage stehende Erscheinung erklären.

Aber würde nicht das Silberoxyd sich sofort in der gleichzeitig entstandenen Säure auflösen und so Silbernitrit zurückbilden? Oder, mit anderen Worten: Bildet Silberoxyd mit Silber einen Oxydkomplex von gewisser Beständigkeit? Hellwig[3]) hat in einem kürzlich erschienenen Aufsatz gezeigt, dass das schwache Silberion in Gegenwart des starken NO_3'-Ions sich zu verstärken strebt durch Aufnahme einer Molekel von irgend einer undissociierten Verbindung, wie $AgCl$, AgJ, $AgBr$ oder $AgCN$. Er hat auch nachgewiesen, dass die Lösung wirklich Ionen wie $Ag_2J^{\cdot}$ enthält, da während der Elektrolyse Jod an der Kathode sich ansammelt und von der Anode verschwindet.

Um zu erforschen, ob sich in ähnlicher Weise Silberoxyd mit dem Silberion vereinigen könne, haben wir gut gereinigtes Silberoxyd mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat gekocht und die Lösung heiss filtriert. Nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser gab die Lösung einen weissen Niederschlag, welcher beim Stehen grau wurde. Derselbe war in HNO_3 löslich, konnte also sicher kein Silberhaloidsalz gewesen sein; ausserdem war jede Massregel zur Ausschliessung der Halogene getroffen worden. Die bei der Verdünnung sich absetzende

[1]) Phil. Trans. **186** A, 631 (1895).
[2]) Wied. Ann. **67**, 1 (1899).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 157.

Verbindung musste demnach Silberhydroxyd oder ein basisches Salz sein, und ein basischer Komplex musste in Lösung existiert haben. — Es ist durchaus nicht unwahrscheinlich, dass dieser Komplex, obwohl schliesslich durch Säure zersetzt, nicht sofort deren Einwirkung unterliegen sollte. Die gleichzeitig entstandene Säure könnte, weil viel schneller diffundierend als der schwere Komplex, bereits teilweise die unmittelbare Nachbarschaft der Anode verlassen haben, und daher würde die schwere Lösung rings um die letztere mit ihrer basischen Last auf den Boden des Kathodengefässes sich niedersenken. Dort wäre das komplexe Ion (möglicherweise $Ag_3O^{\cdot}$) fähig, seine Elektrizität zu übertragen, gerade wie jedes andere Ion, und beim Verlassen des Ionenzustandes würde im Vergleich mit dem Gewicht des Silberions, das die gleiche Elektrizitätsmenge befördert, mehr als der dreifache Betrag sich niederschlagen. Ein Teil der abgeschiedenen Masse würde in der Form von Oxyd bestehen bleiben und die dunklen Flecke an der Kathodenoberfläche, wie wir sie bei unseren Versuchen beobachtet haben, verursachen. Mittels dieser Annahme lässt sich auch die Thatsache erklären, dass Lord Rayleigh bei Gegenwart von Silberacetat zu hohe Werte erhalten hat. Die Möglichkeit der Entstehung nur wenig dissociierter Essigsäure verhindert eine grössere Ansammlung von $H^{\cdot}$-Ionen, und der Oxydkomplex kann ohne Störung zunehmen. Diese Erklärung erscheint plausibler als die von Lord Rayleigh vorgeschlagene — nämlich die Voraussetzung, dass sich Silberacetat selbst mit dem Silber zusammen niedergeschlagen habe.

Um diese Auslegung durch das Experiment zu prüfen, wurden Elektrolysen mit Lösungen ausgeführt, die an Silberoxyd gesättigt waren. Kahle, Patterson und Guthe, sowie andere Forscher, haben gleichfalls derartige Elektrolysen vorgenommen und gezeigt, dass der Silberniederschlag in diesen Fällen thatsächlich einen zu hohen Betrag annimmt; aber unser Versuch ist leichter zu erklären, weil beim Zellvoltameter Komplikationen ausgeschlossen sind, und das Versuchsergebnis die Wirkung des Silberoxyds allein anzeigt.

Drei Versuche wurden angestellt, in der Weise, dass ein Strom von 0·25 Amp. wie gewöhnlich zuerst durch ein gewöhnliches Zellvoltameter floss und darnach durch ein vollkommen ähnliches Instrument, nur mit dem Unterschiede, dass hier die Kathodenlösung mit Silberoxyd gesättigt war. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Die Lösung enthält mithin nach dem Kochen mit Silberoxyd in der That ein schwereres Ion als $Ag^{\cdot}$. Da dieses sich direkt von dem Oxyd her gebildet hat, so enthält es wahrscheinlich Ag_2O, und man

kann annehmen, dass es die schon angegebene Zusammensetzung Ag_3O besitzt. So bestätigt sich die oben gegebene Auslegung.

Tabelle 5.

Gewöhnliches Zellvoltameter, bezw. Voltameter mit Ag_2O.

Nr. des Experiments	Gewicht des Silbers im Normalvoltameter	Gewicht des Silbers im Voltameter mit Ag_2O	Differenz in mg	Prozent. Differenz
18	2·30276	2·30449	1·73	0·075
19	2·34799	2·34887	0·88	0·037
20	2·21379	2·21489	1·10	0·050
			Mittlere Abweichung	0·054

Die nächste Frage, welche zu erledigen ist, betrifft die Beständigkeit dieses Komplexes bei Gegenwart von Säure. Um diese zu untersuchen, wurde eine Lösung von Silbernitrat mit Silberoxyd gesättigt und darauf mit einem geringen Überschuss von Salpetersäure behandelt. Nach kurzer Zeit (vielleicht einer Stunde) wurde diese Lösung wie gewöhnlich elektrolysiert, und zwar in einem Voltameter, das hinter das Zellvoltameter geschaltet war.

Tabelle 6.

Normalvoltameter und Voltameter mit Ag_2O, nachträglich mit Säure versetzt

Nr. des Experiments	Gewicht des Silbers im gewöhnl. Voltameter	Gewicht des Silbers im Voltameter mit Ag_2O und HNO_3	Differenz in mg	Prozentuale Differenz
21	2·34799	2·34836	+ 0·37	+ 0·016
22	2·21379	2·21361	— 0·18	— 0·008

Diese Resultate sind etwas weniger regelmässig, als es sonst der Fall ist, allein es ist dies leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass nicht der ganze Oxydkomplex durch die Säure zerstört worden ist. Während also der Komplex in neutraler Lösung existenzfähig ist, führt die beschleunigte Reaktion mit Säure in kurzer Zeit zu einem Zerfall, wie erwartet.

Es ist möglich, dass dieser Oxydkomplex nicht der einzige ist, der an der Anode auftreten kann. Kahle, Sulc[1]), Mulder und Heringa[2]) und andere zeigen deutlich, dass unter Anwendung kleiner Anoden, wobei sowohl Silber als auch Nitration weniger leicht den Transport der Elektrizität übernehmen kann, eine höher oxydierte Verbindung, wie Ag_7NO_{11} entsteht. Diese Verbindung löst sich in Säuren zu einer

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **12**, 89. 180 (1896); **24**, 305 (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 583.

braunen Flüssigkeit, und diese verursacht vielleicht die gefärbten Ringe, welche Kahle bei alten sauren Lösungen beobachtet hat.

Die Thatsache, dass nach dem Kochen mit metallischem Silber solche Lösungen aufhören, gefärbte Ringe zu bilden, ist ein Beweis dafür, dass der fragliche Stoff eine höher oxydierte Verbindung darstellt.

Obgleich das Nitrit, der Oxydkomplex und der Peroxydkomplex viele Unregelmässigkeiten, die bei der Elektrolyse auftreten, erklären können, vermögen sie doch nicht alle zu erklären. Die Hauptfragen, die noch zu beantworten bleiben, betreffen die Ursache der zu hoch gefundenen Gewichtsbeträge, die noch dann erhalten werden, wenn alle die vorhergenannten störenden Umstände beseitigt sind, sowie den Mechanismus der Bildung des in reichlicher Menge entstehenden „Anodenstaubes".

Eine Anzahl von Thatsachen führt zu dem Schlusse, dass noch irgend ein anderer Komplex in der elektrolysierten Flüssigkeit besteht, welcher fähig ist, metallisches Silber an einer Silberoberfläche abzuscheiden. Unter anderem ist es eine wohl bekannte Erscheinung, dass bei gegebenem Strome eine reine Silberkathode eine reichlichere Abscheidung von Silber erfährt als eine Platinkathode in dem alten Voltameter von Lord Rayleigh. Es schien der Mühe wert, nochmals diese Beziehung zu prüfen, um die Resultate von Lord Rayleigh, Kahle u. a. zu bestätigen, und auch um zu sehen, ob eine reine Silbernitratlösung in dem Zellvoltameter dieselben Resultate ergiebt. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate unserer Versuche. Zunächst wiederholten wir Kahles Experimente, indem wir eine Kathode verwandten, die nur durch Filterpapier geschützt war.

Tabelle 7.

Filterpapiervoltameter mit Platinkathode und mit Silberkathode.

Nr. des Experiments	Gew. des Niederschlags am Platin	Gew. des Niederschlags am Silber	Differenz in mg	Prozentuale Differenz	Gewicht der Anode
23	2·26680	2·26672	— 0·08	— 0·003	2·0 g
24	2·17215	2·17250	+ 0·35	+ 0·016	4·5
25	2·18071	2·18100	+ 0·29	+ 0·013	6·7
26	2·11134	2·11162	+ 0·28	+ 0·013	8·8

Mittlere Abweichung + 0·011

Es zeigt sich ein unverkennbarer Überschuss, wenn der Niederschlag sich am Silber abscheidet. Nun erhebt sich die Hauptfrage: Hängt diese Wirkung mit der Anodenlösung zusammen, oder ist sie eine Unregelmässigkeit, welche sich in gleicher Weise bei reinem Silbernitrat geltend macht? Die Antwort auf diese Frage kann leicht gegeben

werden mittels eines Zellvoltameters; ein Vergleich der Niederschläge in einem Zellvoltameter bei Verwendung einer Silber- und einer Platinkathode ergab folgende Resultate:

Tabelle 8.
Zellvoltameter mit Platinkathode und mit Silberkathode.

Nr. des Experiments	Gew. des Niederschlags am Platin	Gew. des Niederschlags am Silber	Differenz in mg	Prozentuale Differenz
27	2·69700	2·69674	0·26	— 0·009
28	2·25769	2·25770	0·01	0·000

Die einzige Differenz, die sich hier zeigt, liegt in entgegengesetzter Richtung und ist offenbar durch einen experimentellen Fehler bedingt, indem bei Versuch 27 feine Silberteilchen, die ins Waschwasser übergingen, den Unterschied von 0·009 % hervorriefen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ohne diesen Zufall der Niederschlag am Silber dem am Platin gleich gewesen wäre, wie bei Nr. 28. Diese Ergebnisse erlauben uns zwei Schlüsse zu ziehen: Erstens es ist nicht ein höherer Betrag in den Krystallen eingeschlossenen Silbersalzes, welcher das Totalgewicht erhöht, wenn die Kathode von Silber ist; sonst müssten Versuch 27 und 28 in gleicher Weise höhere Gewichte ergeben wie die Versuche von Tabelle 7. Zweitens, es ist wiederum die Anodenlösung, welche für die auftretende Unregelmässigkeit verantwortlich zu machen ist.

Die Vermehrung des Silberniederschlags an einer Silberfläche weist hin auf die Existenz von gelöstem Silber, wobei sich die Lösung in einem Zustand der Übersättigung befindet; und diese Erscheinung zeigt an, dass hier ein Komplex vorhanden sein muss, der sich stufenweise dissociiert, bei welchem Vorgange er als eines seiner Zersetzungsprodukte metallisches Silber liefert. Wenn dies der Fall ist, sollten wir erwarten, dass ein oxydierendes Mittel in der Umgebung fähig wäre, diese Ursache von Ungenauigkeiten zu beseitigen, während sie etwas anderes dafür setzt, das durch Salpetersäure leicht zerstört wird.

Schuster und Crossly[1]) haben in der That erwiesen, dass Niederschläge, die sich im Vakuum abgesetzt haben, schwerer sind als solche in atmosphärischer Luft, und diese wieder beträchtlicher als solche in Sauerstoff. Natürlich war in allen diesen Fällen die Anode nur in Filterpapier eingehüllt. Die Lösung enthielt regelmässig 15 % Silbernitrat, einige Male auch mehr, bis zu 30 %. Sie wandten dieselbe Lösung immer wieder an, so dass auf diese Weise die Störung verursachenden Nebenprodukte sich anhäuften. Die unter vermindertem

[1]) Proc. Roy. Soc. **50**, 356.

Druck (bei 28 mm *Hg*) hergestellten Niederschläge übertrafen an Gewicht die in Luft entstandenen um 0·04 %, die letzteren die in Sauerstoff wieder um 0·04 %. Myers[1]), welcher diese Versuche wiederholte, fand für 20—40 %ige Lösungen die Differenz zwischen Niederschlägen im Vakuum und solchen in Luft zu 0·1 %. In einer Atmosphäre von Stickstoff wurde an der Abscheidung ein Mehr von 0·05 % beobachtet. Unsere eigenen Versuche in derselben Richtung bestätigen diese Resultate und brauchen darum hier nicht wiedergegeben zu werden.

Indem wir für den Augenblick die Frage nach der Natur des Nebenproduktes, welches durch Oxydation teilweise zerstört werden kann, ausser acht liessen, schien es uns der Mühe wert, zu untersuchen, ob ein Oxydationsmittel in der Lösung diese Verbindung so weit beseitigen könnte, dass das Filterpapiervoltameter genaue Resultate lieferte. Das einzige zweckmässige Oxydationsmittel war in diesem Falle Hydroperoxyd. Eine ziemlich starke Lösung desselben wurde aus reinem, krystallisiertem Baryumperoxyd und verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Der Überschuss von Säure wurde mit Baryumhydroxyd beseitigt, und die Lösung filtriert. Hierauf wurde in dieser Lösung die übliche Menge Silbernitrat aufgelöst und sodann die Flüssigkeit zum einen Teil in eine grosse Schale, zum anderen Teil in den Tiegel gebracht; beide Anoden waren in Fliesspapier eingehüllt. In der weiten Schale bildeten sich bald schwarze Krystalle von Silberperoxyd oder Ag_7NO_{11}, den Zwischenraum zur Kathode überbrückend. Während so der Versuch mit der Schale resultatlos verlief, zeigte der Tiegel keine derartige Störung, ergab jedoch trotzdem ein Defizit von 0·14 %, verglichen mit dem Normalvoltameter. Diese Differenz musste mit einer Nebenreaktion zusammenhängen, zumal die Kathode mit feinen Gasbläschen bedeckt gefunden wurde, die wahrscheinlich aus Sauerstoff bestanden. Es ist möglich, dass negative Elektrizität, die von der Kathode zur Lösung übergeht, Spuren von Sauerstoff ionisiert hatte. Bessere Resultate wurden erhalten, wenn das Hydroperoxyd auf $^1/_{10}$ der früheren Stärke verdünnt wurde; sie seien hier wiedergegeben.

Tabelle 9.

Normalvoltameter, bezw. Filterpapiervoltameter mit H_2O_2.

Nr. des Experiments	Gewöhnliches Voltameter	Filterpapiervoltameter mit H_2O_2	Differenz in mg	Prozentuale Differenz
30	1·78593	1·78648	0·55	0·031
31	1·78593	1·78642	0·49	0·029
32	1·83375	1·83406	0·31	0·017
			Mittlere Differenz	+ 0·025

[1]) Wied. Ann. **55**, 291 ff.

Die gewohnte Differenz von 0·04—0·08 % ist hier auf 0·026 % herabgemindert; demnach scheint das Hydroperoxyd einen Teil der gewöhnlichen Störungen beseitigt zu haben. Aber im Hinblick auf die Thatsache, dass ebenso ein Defizit von 0·14 % erhalten werden kann, ist diesen Ergebnissen nicht viel Gewicht beizulegen, da es unmöglich ist zu sagen, wieviel auf Rechnung der oxydierenden Wirkung kommt, und wieviel auf störende Einflüsse zurückzuführen ist, die einen wirklichen Fehlbetrag hervorzurufen vermögen.

Da diese indirekte Methode, die Anwesenheit eines Komplexes festzustellen, unzuverlässig erscheint, so nahmen wir Zuflucht zu einer mehr direkten Methode. Es war sehr wahrscheinlich, dass die Anodenflüssigkeit fähig sein müsste, Silber auch ohne Hilfe des galvanischen Stromes abzuscheiden. Um dies zu untersuchen, wurde ein Zellvoltameter in gewöhnlicher Weise aufgestellt, nur dass die Anode dicht eingeschlossen war in Fliesspapier, um den feinen Krystallstaub, welcher sich regelmässig von ihr ablöst, zurückzuhalten. Ein Strom von 0·25 Ampère wurde durch das Voltameter geschickt, und aller zehn Minuten wurde ein Teil der klaren Anodenflüssigkeit vom Boden der porösen Thonzelle mittels einer kleinen Pipette herausgenommen und schleunigst in einen kleinen gewogenen Platintiegel übergeführt.

Der Tiegel war vorher mit Silber ausgekleidet worden, damit sich das Gleichgewicht rascher einstelle, falls in der Lösung eine Verbindung existierte, welche Silber abzuscheiden strebte.

Nachdem das Ganze eine Stunde gestanden hatte, wurde die Flüssigkeit entfernt und der Tiegel gewaschen und getrocknet, in derselben Weise, wie es mit einem elektrolytischen Niederschlag geschehen wäre. Die Gewichtszunahme des Tiegels muss den Niederschlag aus der Anodenflüssigkeit darstellen.

Tabelle 10.

Gewichtszunahme von Silber in Berührung mit der Anodenflüssigkeit.

Nr.	Gewichtszunahme in mg
33	0·35
34	0·08
35	0·25
36	0·63
	Mittel 0·33

Das Gewicht desselben Tiegels veränderte sich nicht merklich, wenn derselbe in Berührung stand mit einer Lösung von Silbernitrat gleicher Konzentration, durch welche kein Strom vorher gegangen war. Der vorherige Gewichtszuwachs beweist darum unzweifelhaft, dass die Ano-

denflüssigkeit fähig ist, an einer Silberfläche entweder Silber oder eine Verbindung dieses Metalles abzuscheiden, welche sich an der Anode gebildet haben muss.

Der sicherste Beweis dafür, dass eine Verbindung um die Anode herum existiert, welche fähig ist, reines Silber abzusetzen, ist die Anwesenheit des „Anodenstaubes“. Dieser besteht in einem feinen Pulver, das mehr oder weniger dicht der Anode anlagert. Die mikroskopische Prüfung zeigt, dass dieses Pulver aus winzigen Krystallen besteht, welche allem Anschein nach metallisches Silber darstellen.

Rodger und Watson[1]) analysierten das Pulver (lufttrocken) und fanden, dass es reines Metall ist. Die gegenteiligen Schlüsse von Myers[2]) und anderen sind auf Resultaten aufgebaut, die mit kleinen Anoden erhalten wurden, wobei sich wahrscheinlich Silberoxyd bildete.

Nach unserer Erfahrung ist, bei gegebenem Strom, das Gewicht dieses Pulvers annähernd proportional der Oberfläche der Silberanode. Es ist darnach sehr wahrscheinlich, dass das Silber die Tendenz zeigt, sich zunächst von der Anode zu trennen als ein polymerisiertes Ion, vielleicht $Ag_3^{\cdot}$, gemäss dem allgemeinen Prinzip, dass eine unbeständige Verbindung vielfach die Brücke schlägt zwischen zwei beständigen Verbindungen[3]). Die Hauptmenge dieses komplexen Ions würde wahrscheinlich sofort zerfallen in das normale $Ag^{\cdot}$-Ion und metallisches Silber ($Ag_3^{\cdot} = Ag^{\cdot} + 2Ag$), und das letztere würde den „Anodenstaub“ bilden. Die letzten Spuren dieses Komplexes könnten immerhin einige Zeit bestehen bleiben und zu allen den Erscheinungen Anlass geben, welche auf die Existenz von Silber in übersättigter Lösung hinzuweisen scheinen.

Diese Schlussweise ist so umständlich, dass es vielleicht nicht überflüssig ist zu wiederholen, in welcher Weise diese Interpretation Aufschluss geben könne über die Unregelmässigkeiten, die weder durch das Nitrit, noch durch die Oxydkomplexe verursacht sind.

Dieses komplexe Ion von polymerisiertem Silber entlädt unzweifelhaft Silber bei einem niedrigeren Potential (d. h. leichter) als das gewöhnliche Silberion. Je grösser daher die Kathodenfläche ist, in desto höherem Masse wollen die komplexen Ionen sich am Stromtransport beteiligen, und desto reichlicher wird der Silberniederschlag. Diese Folgerung der Theorie stimmt mit den Versuchen aller Forscher überein. Noch mehr, da die Komplexe unbeständig sind und sich dauernd zu zersetzen streben, so muss immer eine Spur von molekularem, un-

[1]) Phil. Trans. **186 A, 632 (1895)**.

[2]) Wied. Ann. **55**, 295 (1895).

[3]) Ostwald, Diese Zeitschr. **22**, 307 (1897).

ionisiertem Silber in der Lösung enthalten sein, welches, um den Zustand der Übersättigung zu verlassen, sich in Berührung mit festem Silber abzuscheiden strebt. Wenn die Platinschale vorher mit Silber ausgekleidet worden ist, so beginnt diese besondere Abscheidung unmittelbar; dagegen, wenn dieselbe nicht mit Silber bedeckt ist, so muss erst eine beträchtliche Menge Silber entstanden sein, ehe die Übersättigung aufgehoben wird.

Diese Beziehungen erklären den stets vorhandenen Überschuss des Niederschlages an der Silberkathode über den Betrag, der an Platin ausgeschieden wird, in den Fällen, wo nur Fliesspapier zur Umschliessung der Kathode verwendet wird.

Die Resultate von Kahle und anderen Forschern scheinen anzuzeigen, dass die Gegenwart von Säure, welche die Bildung des einfachen Oxydkomplexes erschwert, der Bildung des Ions $Ag_2^{\cdot}$ günstig ist. Das ist nicht überraschend, denn der Oxydkomplex ist wahrscheinlich gebildet auf Kosten von etwas Silber, welches sonst in dem polymerisierten Zustande geblieben wäre. Die Thatsache, dass der Niederschlag im Fliesspapiervoltameter aus verhältnismässig wenigen grossen Krystallen besteht, während das Zellvoltameter eine Menge von gleichmässig verteilten feinen Krystallen liefert, wird auch durch diese Auffassungsweise erklärt. Lösungen, die eine Tendenz der Übersättigung haben, setzen begreiflicherweise immer grössere Krystalle ab. Wenn die Abwesenheit von Säure die Zahl der wirksamen OH'-Ionen steigert, so ist die Bildung des Silberkomplexes nur geringfügig, aber die Oxydkomplexe beginnen die Resultate zu beeinträchtigen. In konzentrierten Lösungen von Silbernitrat tritt also auch dieses Ion unter die Unregelmässigkeiten ein. So sind die verschiedenen störenden Umstände nicht notwendig koëxistent; die Versuchsbedingungen entscheiden, welcher die entscheidende Rolle spielen soll.

Wir sehen also deutlich verschiedene einander widerstreitende Faktoren zusammenwirken, sowohl oxydierende wie reduzierende. Manche hiervon streben dahin, die Auflösung von Silber an der Anode zu vermehren, andere zu vermindern.

Es scheint der Mühe wert, diese verwickelten Schlussfolgerungen durch eine genaue Bestimmung des Gewichtsverlustes des Silbers an der Anode experimentell zu prüfen, und so nochmals Licht zu werfen auf die in Frage stehenden Erscheinungen. Die Zersetzung der Anode macht diese Bestimmung etwas schwierig; jedoch wenn man sorgfältig alles Silberpulver, das in der porösen Zelle zurückgeblieben ist, in einem Goochschen Tiegel sammelt und sein Gewicht zu dem Ge-

wicht der Anode addiert, so können leicht gute Resultate erzielt werden. Die folgende Tabelle enthält eine Reihe solcher Bestimmungen. In jedem Falle betrug die Stromstärke gegen 0·25 Amp. Die Versuche sind nach Massgabe der Stromdichte angeordnet.

Tabelle 11.

Gewichtsverlust an der Anode mit der Gewichtszunahme der Kathode.

Nr. des Experiments	Gewicht der Anode, in g	Verlust an der Anode, mit Korrektur (Silberstaub)	Niederschlag an der Kathode	Differenz, in mg	Prozentuale Differenz
37	6	2·43854	2·43744	+ 1·10	+ 0·045
38	9	2·60603	2·60420	+ 1·83	+ 0·070
39	12	3·05185	3·04996	+ 1·89	+ 0·062
40	13	1·76332	1·76283	+ 0·49	+ 0·028
41	28	2·44485	2·44599	— 1·14	— 0·047
42	31	2·43613	2·43744	— 1·31	— 0·054
43	33	2·60399	2·60420	— 0·21	— 0·008

In manchen Fällen verliert die Anode mehr als den theoretischen Betrag, in anderen Fällen weniger. Solche Resultate können nur unter Annahme mehrerer störender Faktoren erklärt werden, und die vier, welche wir diskutiert haben, vermögen sämtliche Abweichungen zu erklären. Mit kleinen Anoden überwiegen die Reaktionen, welche eine höhere Oxydation zur Folge haben; sie bewirken einen zu grossen Gewichtsverlust, ohne eine entsprechende Zunahme der Bereitwilligkeit, Silber abzuscheiden. Bei den grossen Anoden andererseits spielt das OH'-Ion eine bedeutende Rolle, und der Verlust an der Anode ist zu klein. Aber es lohnt sich nicht, jede mögliche Änderung genau zu verfolgen, da in hinreichender Weise betont worden ist, wie verwickelt sich die Verhältnisse infolge des Auftretens von Nebenreaktionen gestalten, die einen scheinbar so einfachen Vorgang beeinträchtigen; deshalb möge die eingehendere Beschäftigung mit diesen Verhältnissen denjenigen überlassen bleiben, die ein besonderes Interesse daran haben.

In dem Zellvoltameter sind alle anodischen Reaktionen, welche die wichtigsten störenden Faktoren bilden, sicher dadurch eliminiert, dass die durch Nebenprodukte verunreinigte Flüssigkeit in der Zelle eingeschlossen bleibt. Es ist einleuchtend, dass diese Anordnung oder irgend eine ähnliche, welche denselben Zweck erfüllt, angewandt werden muss, wenn grössere Genauigkeit erzielt werden soll.

III. Die Reinheit des Silberniederschlages.

Eine wichtige Frage ist noch zu beantworten: Ist der so erhaltene Silberniederschlag vollkommen rein, oder enthält er Spuren von eingeschlossener Mutterlauge?

Dass Verunreinigungen der Lösung, sei es durch Kupfer, sei es durch irgend andere unedle Metalle, die Silberabscheidung nicht in erheblichem Masse beeinträchtigen, hat Lord Rayleigh gezeigt. Obgleich die Lösung von dem an der Anode aufgelösten Kupfer thatsächlich grün wird, kann doch in dem Niederschlage keine Spur von Kupfer entdeckt werden.

Wir wandten gelegentlich käufliches Silbernitrat an mit einer Anode aus Sterlingsilber, die in Papier eingewickelt wurde, und fanden, dass die Differenz zwischen diesem und dem Normalvoltameter nur 0·024 % betrug oder gegen 0·02 % weniger als bei einer ähnlichen Abscheidung mit dem reinsten Silber. Metalle von grösserer Lösungstension als Silber haben demnach keinen wesentlichen Einfluss auf das Gewicht des abgeschiedenen Silbers, wenn sie auch vielleicht die Struktur desselben zu ändern vermögen. In dieser Untersuchung sind sie immer ausgeschlossen worden.

Andererseits kann der Niederschlag, wie die meisten Krystalle, kleine Mengen von Lösung oder Waschwasser eingeschlossen enthalten. Lord Rayleigh scheint der einzige zu sein, der diese mögliche Fehlerquelle in Rechnung gezogen hat. Er erhitzt die Tiegel bis zu beginnender Rotglut, nachdem er sie bei 130—160° getrocknet hat; nach dem Glühen wurde ein Gewichtsverlust von 0·014 % gefunden. Richards und Collins hatten bei ihren Bemühungen, Aufklärung über die Ursachen der mangelhaften Übereinstimmung in dem Atomgewicht des Kupfers zu schaffen, bemerkt, dass der Silberniederschlag gegen 0·01 % Fremdstoffe enthalten kann.

Für unseren Zweck schien die direkte Methode von Lord Rayleigh geeigneter als eine indirekte analytische. Nachdem wir die Niederschläge durchgängig bei 160° getrocknet und darauf gewogen hatten, erhitzten wir sie über einer Alkoholflamme bis zu konstantem Gewicht. Dabei wurde Sorge getroffen, den ganzen Tiegel gleichmässig zu erhitzen und die Temperatur so hoch als möglich zu steigern, ohne die Bildung einer Legierung zu gestatten — obgleich dies doch einige Male nicht verhütet werden konnte. Für die Erhitzung des Niederschlages an der Netzelektrode (s. Tabelle 9) wurde mit Hilfe eines grossen Porzellantiegels ein kleiner Ofen konstruiert, der mit einem Platinschornstein bedeckt wurde. Die Platinscheibe wurde an einem Draht aufgehängt, der durch den Schornstein führte. In diesem Falle wurde das Silber in dem Platintiegel, mit welchem das an der Netzelektrode befindliche verglichen werden sollte, ebenfalls in dem Ofen erhitzt, um beide derselben Temperatur auszusetzen. Da die Zahlenwerte dieser Vergleichung in Tabelle 9 gegeben sind, so ist es hier nur nötig, die Gewichtsverluste

zu verzeichnen, die die Tiegel bei der Erhitzung erfuhren. Natürlich ist der geringe hygroskopische Verlust, den ein Platintiegel ohne Silber beim Erhitzen erleidet, hierbei berücksichtigt. Die Silberblättchen, auf denen weitere Niederschläge gemacht wurden, waren gewöhnlich von früheren Bestimmungen im Tiegel verblieben.

Tabelle 12.

Gewichtsverlust des Silberniederschlages beim Erhitzen.

Versuchs-nummer	Bei 150°	Bei beginnender Rotglut	Differenz, in mg − 0·10	Prozentualer Verlust
44	1·97875	1·97859	0·06	0·003
45	1·97946	1·97907	0·29	0·015
46	1·98032	1·97998	0·24	0·012
47	1·69330	1·69284	0·36	0·021
48	1·69351	1·69307	0·34	0·020
49	1·69471	1·69411	0·50	0·030
50	2·10356	2·10326	0·20	0·010
51	2·06825	2·06764	0·51	0·025
52	2·31268	2·31234	0·24	0·010
53	2·06714	2·06663	0·41	0·020
54	1·64322	1·64266	0·56	0·027
55	1·64212	1·64166	0·46	0·022
			Mittel	0·018

Dieser prozentuale Verlust ist ein wenig höher als der von Lord Rayleigh angegebene und noch grösser als der von Richards und Collins mittels indirekter Methode bestimmte Wert. Nun ist es ja klar, dass der Betrag eingeschlossener Mutterlauge mit der Geschwindigkeit und der Art des Niederschlagens variiert, und es ist wohl möglich, dass bei den verschiedenen Untersuchungen thatsächlich ungleiche durchschnittliche Beträge eingeschlossen waren. Die grösste Menge ist wahrscheinlich in den Zwischenräumen an der Platinkathode enthalten. Die Werte für die eingeschlossenen Flüssigkeitsmengen, wie sie in obiger Tabelle gegeben sind, fallen in die gleiche Grössenordnung wie die Differenzen der in Tabelle 1 verzeichneten unkorrigierten Silbergewichte; daher können wir wenigstens einen Teil dieser Unterschiede in der früheren Tabelle der eingeschlossenen Mutterlauge zuschreiben.

Alle diese Thatsachen zeigen in übereinstimmender Weise, dass selbst unter den günstigsten Bedingungen die Reinheit des Silbers 99·99 % nicht überschreitet; und wenn eine Korrektion angebracht wird, sollte man offenbar den Wert wählen, der in einer besonderen Untersuchung bestimmt worden ist.

IV. Das Atomgewicht des Kupfers.

Nachdem so klares Licht auf die verschiedenen Fehler des Silbervoltameters geworfen ist, erscheint es von grösstem Interesse, auf die ursprüngliche Frage zurückzukommen, welche diese ganze Untersuchung veranlasst hat, nämlich auf die Frage nach der quantitativen Genauigkeit von Faradays Gesetz.

Zu diesem Zwecke wurde ein Voltameter, wie das von Richards und Collins[1]) benutzte — der Apparat von Lord Rayleigh in abgeänderter Gestalt — mit einem Normal-Zellvoltameter verglichen. Der Silberniederschlag wurde in diesen Fällen nicht geglüht. Die 20 Resultate (einschliesslich dreier von unserem früheren Bericht) sind in Tabelle 13 verzeichnet.

Tabelle 13.

Vergleich des Zellvoltameters mit dem modifizierten Voltameter nach Lord *Rayleigh*.

Versuchsnummer	Stromstärke in Ampère	Gewicht des Silbers im Zellvoltameter	Gewicht des Silbers im Fliesspapiervoltameter	Differenz in mg	Prozentuale Differenz
A. 37		1·94124	1·94267	1·43	+ 0·074
A. 38		1·76283	1·76425	1·42	+ 0·080
A. 39		3·04996	3·05270	2·74	+ 0·090
56	0·25	2·26624	2·26680	0·56	+ 0·024
57	0·25	2·17289	2·17215	0·26	+ 0·012
58	0·25	2·17896	2·18071	1·75	+ 0·080
59	0·25	2·11095	2·11134	0·39	+ 0·019
60	0·25	2·14906	2·14974	0·68	+ 0·032
61	0·25	2·09580	2·09648	0·68	+ 0·033
62	0·25	2·09580	2·09650	0·70	+ 0·033
63	0·25	1·65487	1·65520	0·33	+ 0·020
64	0·25	2·09756	2·09840	0·84	+ 0·040
65	0·25	2·09756	2·09834	0·78	+ 0·037
66	0·25	2·02063	2·02100	0·37	+ 0·019
67	1·25	2·02063	2·02144	0·81	+ 0·040
68	0·45	2·31490	2·31568	0·78	+ 0·034
69	0·12	2·22259	2·22343	0·84	+ 0·038
70	1·00	2·67266	2·67364	0·98	+ 0·041
				Mittel	+ 0·041

Ein Vergleich der Niederschläge zeigt, dass, wenn die Anode in Fliesspapier eingehüllt ist, die Abscheidung durchschnittlich 0·041 % schwerer erscheint. Diese durchschnittliche Differenz ist geringer als die in unserer früheren Arbeit gefundene, aber sie ist wahrscheinlich genauer, weil sie viele Bestimmungen umfasst. Die bedeutenden Abweichungen der einzelnen Bestimmungen veranschaulichen die Unsicherheit, die einem Voltameter mit einer in Fliesspapier eingehüllten Anode anhaftet.

---

[1]) Proc. Americ. Acad. **35,** 133 (1899); Diese Zeitschr. **32,** 339 (1900).

Wenn zu dieser Differenz der Betrag (0·018 %) hinzugefügt wird, welcher durch die eingeschlossene Mutterlauge bedingt ist, so gelangen wir zu dem Schluss, dass das Gewicht des Silbers, wie es Richards und Collins bei ihren Versuchen über Faradays Gesetz beobachtet haben, um 0·059 % zu hoch ist. Dies würde zur Folge haben, dass das beobachtete elektrochemische Atomgewicht des Kupfers (63·563)[1] um denselben prozentualen Betrag zu niedrig erscheint. Bringen wir eine entsprechende Korrektur an, so erhält das Atomgewicht des Kupfers, berechnet nach den Resultaten der Versuche über Faradays Gesetz, den Wert 63·601, während auf rein chemischem Wege als wahrscheinlichster Wert 63·604 sich ergiebt[2]).

Die Übereinstimmung ist so nahe als die wahrscheinliche Genauigkeit elektrolytischer Bestimmungen. Es ist mithin auf experimentellem Wege mit Sicherheit gezeigt worden, dass Faradays Gesetz in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur streng gültig ist. Die scheinbaren Abweichungen werden einfach durch störende Einflüsse und Nebenreaktionen verursacht.

V. Das elektrochemische Äquivalent des Silbers.

Es ist nunmehr von höchster Wichtigkeit, wenn möglich eine Korrektion festzustellen, welche auf die Methode der früheren physikalischen Versuche über das elektrochemische Äquivalent des Ampère angewandt werden kann. Eine solche Korrektion muss auch im besten Falle ein ungenügendes Hilfsmittel sein; das einzige wirklich befriedigende Verfahren würde darin bestehen, die ganze Arbeit zu wiederholen, wobei das neue Voltameter als chemisches Messinstrument für die Stromstärke zu gebrauchen wäre. Allein ein solches Vorhaben würde einen Zeitraum in Anspruch nehmen, wie er uns gegenwärtig nicht zur Verfügung steht; daher erscheint es nicht ganz als ein fruchtloses Bemühen, eine Korrektur der älteren Resultate in Angriff zu nehmen.

Die eben (S. 324) aufgestellten Reihen, die unser Normalvoltameter mit dem Fliesspapiervoltameter vergleichen, können schwerlich diesem Zwecke dienen, da das letztere Voltameter bei jeder Änderung der Form andere Resultate liefert; und die zwei Vergleiche mit der Lord Rayleighschen Form, wie sie in unserem früheren Bericht enthalten sind,

---

[1]) Dieses Resultat wurde durch Extrapolation auf eine Kupferkathode von der Flächenausdehnung 0 erhalten; es hatte einen wahrscheinlichen Fehler von 0·004 und enthielt möglicherweise eine Fehlerquelle, die den Wert ein wenig zu erhöhen strebte.

[2]) Richards, Proc. Roy. Soc. **26**, 293 (1891).

bilden eine zu schmale Grundlage für eine so wichtige Korrektur. Daher wurden eine Anzahl neuer Versuche angestellt, wobei das Zellvoltameter direkt mit einem Voltameter verglichen wurde, das genau nach den Angaben Lord Rayleighs angefertigt war. Die Resultate sind unten wiedergegeben, zusammen mit den zwei Bestimmungen unserer früheren Arbeit.

Tabelle 14.

Vergleich des Zellvoltameters mit dem Originalvoltameter nach *Rayleigh*.

Versuchsnummer	Gewicht des Silbers im Zellvoltameter	Gewicht des Silbers im Voltameter nach Lord *Rayleigh*	Differenz in mg	Prozentuale Differenz
A. 40	3·09629	3·09918	2·89	+ 0·093
A. 41	2·53256	2·53439	1·83	+ 0·072
71	2·16429	2·16538	1·09	+ 0·050
72	2·09580	2·09653	0·73	+ 0·035
73	1·65487	1·65549	0·62	+ 0·038
			Mittel	+ 0·058

Diese Differenz beträgt 0·017 % mehr als der Durchschnitt der vorangehenden Versuchsreihe (Tabelle 13). Wahrscheinlich repräsentiert das Mittel aus den durchschnittlichen Abweichungen von Tabelle 13 und 14 (0·050 %) möglichst nahe die Korrektion, welche am Voltameter nach Lord Rayleigh anzubringen ist. Dieser Betrag ist nicht nur ein Durchschnittswert von Durchschnittswerten (aus 23 Bestimmungen), sondern er ist auch sehr annähernd das Mittel zwischen den zwei extremen Werten 0·012 und 0·093. Man darf sich auf ihn verlassen bis zu 0·01 % vom Gesamtgewicht des Silbers.

Dieses Ergebnis wird auch gestützt durch einige Resultate, die in der Arbeit von Kahle[1]) enthalten sind. Er verglich ein gewöhnliches Voltameter mit einem solchen, bei welchem die Anodenflüssigkeit beständig abgehebert wurde, um in dieser Weise, mehr oder weniger vollständig, den Übergang dieser Lösung zur Kathode zu verhindern. Die Lösung war in beiden Voltametern stark sauer, aber in gleichem Masse. Das Hebervoltameter ergab, in guter Übereinstimmung mit unseren obigen Resultaten, einen um 0·05 % geringeren Silberniederschlag als das gewöhnliche Voltameter.

Die Thatsache, dass sich die Differenzen zwischen den extremen Grenzen 0·012 und 0·093 % bewegen, beweist, dass die Angaben des Fliesspapiervoltameters nach Lord Rayleigh, sofern nicht dasselbe sowohl hinsichtlich der Stromstärke, wie hinsichtlich der Grösse der Anode mit ganz besonderer Sorgfalt behandelt wird, ziemlich unzuverlässig sind.

[1]) Wied. Ann. **67**, 30 (1899).

Um die Resultate von Patterson und Guthe[1]) einer Korrektur zu unterziehen, war es notwendig, nochmals das Normalvoltameter mit einem Voltameter zu vergleichen, welches, wie bei den Versuchen dieser Forscher, eine mit Silberoxyd gesättigte Lösung enthält.

Das Resultat ist überraschend und viel niedriger als der Durchschnittswert der zwei ersten Bestimmungen, die unserer früheren Arbeit entnommen sind. Es zeigt sich, dass die Methode von Patterson und Guthe Resultate ergiebt, die um 0·06 % höher liegen als die mittels der Methode von Lord Rayleigh erhaltenen, während Patterson und Guthes eigene Vergleiche eine Differenz von 0·11 % anzeigen. Offenbar giebt die Methode mit gesättigter Oxydlösung in den Händen verschiedener Forscher noch stärker abweichende Resultate als die Methode von Lord Rayleigh. Vielleicht ist die für eine Korrektion sicherste Zahl der Durchschnitt von beiden Werten, ein Betrag, 0·085 % höher als nach der Methode von Lord Rayleigh, oder um 0·135 % höher als nach der Methode mit poröser Thonzelle erhalten.

Tabelle 15.

Normalvoltameter, verglichen mit der Methode von *Patterson* und *Guthe*.

Versuchs-nummer	Datum	Ampère	Gewicht des Silbers im Zellvoltameter	Gew. des Silbers Methode von *Patterson* u. *Guthe*	Differenz in mg	Prozentuale Differenz
A. 43	11./6. 99.		1·89800	1·90238	4·38	0·230
A 44	18./6. 99.		2·55012	2·55460	4·48	0·176
74	6./3. 01.	0·25	2·08330	2·08492	1·62	0·078
75	14./3. 01.	0·25	2·09756	2·09951	1·95	0·094
76	27./3. 01.	0·25	2·02063	2·02217	1·54	0·077
77	1./4. 01.	0·45	2·31490	2·31734	2·44	0·106
78	4./4. 01.	0·12	2·22259	2·22344	0·85	0·039
79	8./5. 01.	1·00	2·67266	2·67527	2·61	0·100
						Mittel 0·112

Wir sind jetzt in der Lage, bei jeder der wichtigsten Untersuchungen, welche das elektrochemische Äquivalent des Silbers betreffen, eine annähernde Korrektur anbringen zu können. Unter diesen Arbeiten sind es die von Lord Rayleigh, Fr. und W. Kohlrausch, K. Kahle und Patterson und Guthe, welche die meiste Beachtung gefunden haben.

Die drei ersten Untersuchungen, welche ein Voltameter von der ursprünglichen Form des Lord Rayleighschen anwendeten, bedürfen sämtlich einer Korrektion von 0·05 %. Kohlrausch und Kahle ferner

[1]) Phys. Rev. **7**, 280 (Wied. Ann. **67**, 32, auch Brit. Ass. A. Sc. 1892, 148) fand 0·05 %, aber seine Lösungen waren wahrscheinlich nicht so alt.

erhitzten ihre Niederschläge nicht bis zur Rotglut; darum ist hier ein weiterer Abzug von 0·016 % [1]) geboten.

Kohlrausch endlich liess das Silber sich an einer Silberkathode niederschlagen, während Lord Rayleigh und Kahle ihre Bestimmungen mit Platinelektroden ausführten; dies erfordert für den Wert von Kohlrausch eine fernere Korrektur von 0·01 %, mithin insgesamt einen Abzug von 0·076 %.

Patterson und Guthe andererseits liessen die Silberabscheidung an Platin erfolgen, allein sie verwendeten alte Lösungen, die mit Silberoxyd gesättigt waren. Solche Lösungen können gegen 0·135 % Silber mehr geliefert haben als die gewöhnlich gebrauchten. Wird hierzu die Korrektion für Erhitzung addiert, so beträgt die erforderliche Totalreduktion 0·15 %. Auf diese Weise erhielten wir die folgende Tabelle.

Tabelle 16.

Das korrigierte elektrochemische Äquivalent des Silbers.

1.	Lord *Rayleigh*[2])	0·0011179 — 0·050 %	0·0011173
2.	*Fr.* u. *W. Kohlrausch*[3])	0·0011183 — 0·076	0·0011175
3.	*Kahle*[4])	0·0011183 — 0·066	0·0011176
4.	*Patterson* u. *Guthe*[5])	0·0011192 — 0·150	0·0011175
		Mittel	0·0011175

Die grösste Abweichung vom Mittelwert beträgt 0·02 % — eine bemerkenswerte Übereinstimmung, wenn man die Verschiedenheit der physikalischen Methoden, die von den einzelnen Experimentatoren angewandt wurden, in Betracht zieht.

Lord Rayleigh und Kahle gebrauchten ein Elektrodynamometer und Kohlrausch eine genaue Tangentenbussole, um die Stromstärke festzustellen, während Patterson und Guthe sich von der Schwerebeschleunigung und von der Stärke des magnetischen Feldes durch Verwendung eines absoluten Elektrodynamometers völlig frei machten. Mithin scheint gegenwärtig das grösste Mass an Wahrscheinlichkeit, das wahre elektrochemische Äquivalent des Silbers darzustellen, der Wert 0·0011175 zu besitzen, der Mittelwert von vier völlig unabhängigen Bestimmungen. Unsere Daten liefern auch das elektrochemische Äquivalent des Kupfers in der Kupristufe zu 0·00032929 g pro Amp./Sek.

Die Zahl der Coulomb, die darnach dem g-Äquivalent eines Elektrolyten entspricht, beträgt 96580.

---

[1]) Derr Mittelwert von Lord Rayleighs Bestimmungen und den unserigen.

[2]) Phil. Trans. **175**, 411 (1884).

[3]) Wied. Ann. **27**. 1 (1886).

[4]) Wied. Ann. **69**, 1 (1899).

[5]) Phys. Review **7**, 257.

Eine Anzahl von Punkten, welche unmittelbar mit dem neuen Äquivalenzwert zusammenhängen, sei hier noch berührt. Eine grosse Zahl von physikalischen Instrumenten beruht auf der Grundlage eines etwas höheren elektrochemischen Äquivalents für Silber, nämlich 0·001118. Werden diese durch die Herabsetzung des Wertes mit betroffen? Sicherlich nicht, denn wenn der Wert, der einer bestimmten Art der Abscheidung entspricht, nur durchweg bei dem Gebrauch dieser bestimmten Methode angewendet wird, so kann kein konstanter Fehler entstehen. Unser niedriger Wert kann beispielsweise nicht verwendet werden, wenn die Anode ohne Schutzvorrichtung ist, und wenn der Silberniederschlag nicht zur Rotglut erhitzt wird.

Darum kann auch, wie schon in unserer früheren Arbeit hervorgehoben wurde, die Aufdeckung eines konstanten Fehlers am Silbervoltameter nicht den Widerspruch beseitigen, welcher zwischen den elektrischen und den mechanischen Methoden zur Bestimmung des Jouleschen Äquivalents besteht.

Es steht zu hoffen, dass in Zukunft alle Forscher eine Methode wie die unserige, bei welcher die an der Anode auftretenden Komplikationen keine Rolle spielen, anwenden werden. Auch verlangt ohne Zweifel schon der gegenwärtige Zustand der Elektrizitätslehre eine schärfere elektrochemische Definition des Ampère, als sie bis jetzt gegeben ist.

Die vorliegende Untersuchung scheint die praktische Einheit der Stromstärke nicht weniger genau zu definieren, wie die praktische Einheit der elektromotorischen Kraft definiert worden ist. So kann in einem Laboratorium, das mit reinen Chemikalien ausgestattet ist, jede dieser Einheiten ohne äussere Hilfe festgesetzt werden, und mit ihrer Hilfe ist es auch möglich, ein normales Ohm ohne Vergleich mit irgend einem geaichten Ohm herzustellen.

IV. Zusammenfassung.

Die Resultate dieser Untersuchung können in folgenden Sätzen zusammengefasst werden.

1. Das elektrochemische Äquivalent des Silbers, wie es mit dem Voltameter von Lord Rayleigh bestimmt worden ist, ist um mindestens 0·05% zu hoch.

2. Der wahre Betrag des den Ionenzustand verlassenden Silbers kann bestimmt werden durch die Anwendung einer porösen Thonzelle, welche die Anodenflüssigkeit von der Kathode fernhält. Auf diese Weise lassen sich sehr gleichmässige und genaue Resultate erzielen.

3. Die poröse Thonzelle führt keine neue Fehlerquelle ein; denn auch ohne sie kann man denselben niedrigen Wert erhalten, wenn die Anode unterhalb der Kathode angebracht ist.

4. Bei höherer Temperatur werden die Erscheinungen immer verwickelter.

5. Der wichtigste störende Faktor besteht in einem komplexen Silberion, das sich an der Anode bildet und zur Kathode übergeht, wo es sich zersetzt und hierdurch die Silberabscheidung vermehrt. Der grösste Teil dieses polymerisierten Körpers zersetzt sich jedoch sofort, indem er den „Silberstaub" an der Anode bildet.

6. Das Hydroxylion giebt seine Ladung an der Anode ab, wobei Silberoxyd und wahrscheinlich auch das sogenannte Peroxyd entsteht. Hierdurch werden Wasserstoffionen gebildet.

7. Gelöste Gase beeinflussen die Silberabscheidung, wenn sie mit den komplexen Ionen reagieren.

8. An der Anode wird Nitrit gebildet, doch hat dasselbe wahrscheinlich keinen bedeutenden Einfluss auf das Gewicht des Niederschlages.

9. Der Silberniederschlag enthält stets eingeschlossene Lösung, die je nach den Umständen 0·01 bis 0·04% betragen kann.

10. Ein neuer Name „Coulometer" wird vorgeschlagen, um die alte ungeeignete Bezeichnung „Voltameter" zu ersetzen.

11. Das wahre elektrochemische Äquivalent des Silbers ist wahrscheinlich 0·0011175 mg pro 1 Coulomb.

12. Demnach sind an ein g-Äquivalent irgend eines Elektrolyten 96580 Coulomb gebunden.

13. Das elektrochemische Äquivalent des Kupfers beträgt im Kuprizustande 0·00032929; es stimmt mithin das elektrochemische Atomgewicht des Kupfers (63·601) sehr nahe überein mit dem auf rein chemischem Wege gefundenen (63·604).

14. Faradays Gesetz ist für zwei Kationen in genauerer Weise bestätigt als je zuvor.

Cambridge, Mass, U. S. A.

Dampfdrucke
im System: Wasser, Aceton und Phenol. III.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Die Verdampfungs- und Kondensationskurven bei einem Druck von 380 mm.

In der vorigen Abhandlung haben wir die Verdampfungskurven im Dreieck betrachtet. Wir haben dabei die Temperatur konstant gehalten, den Druck jedoch geändert. Ich werde jetzt den anderen Fall betrachten, nämlich, dass wir den Druck konstant halten.

Ich nehme erst einen Druck von 380 mm, da wir bei diesem Druck eine gute Übersicht der Erscheinungen erhalten können.

Fragen wir uns: welche der binären und ternären Flüssigkeiten werden bei diesem Druck bei einer Temperatur von z. B. 50° sieden oder, mit anderen Worten, mit Dampf im Gleichgewicht sein können. Um diese Frage zu lösen, nehmen wir Fig. 5 der ersten Abhandlung[1]), welche für einen Druck von 380 mm gilt. In Fig. 1 dieser Abhandlung ist diese Figur noch einmal abgebildet. Bringen wir in dieser Figur eine horizontale Gerade an, welche der Temperatur 50° entspricht, so wird diese einige der Kurven schneiden, nämlich die Kurven 31·82, 50·17, 67·05, 82·94 und 100. Es sind also die Flüssigkeiten durch diese Schnittpunkte angegeben, welche bei 50° einen Dampfdruck von 380 mm haben. Ausserdem hat man auch noch im binären System: Wasser—Phenol eine Flüssigkeit, welche bei 50° einen Dampfdruck von 380 mm hat. Wenn man, wie in voriger

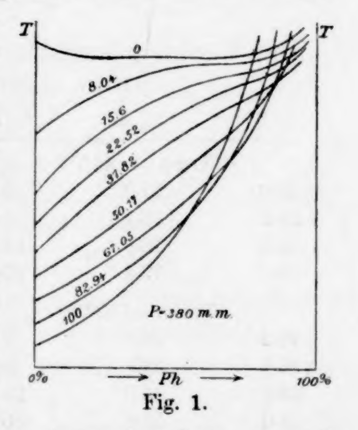


Fig. 1.

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 485 (1901).

Abhandlung angegeben, die Zusammensetzungen dieser Flüssigkeiten berechnet, so findet man folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.

Flüssigkeiten, welche bei 50° einen Dampfdruck von 380 mm haben.

% *W*	73·2	66·6	43·6	24·0	11·6	0
% *Ac*	26·8	31·0	44·0	53·8	56·2	60·2
% *Ph*	0	2·4	12·4	21·7	32·2	39·8

In Fig. 2 ist die Verdampfungskurve von 50° durch die Kurve angegeben, wobei 50° gesetzt ist. Zu dieser Kurve gehört natürlich eine Kondensationskurve, welche dem Eckpunkt *Ac* des Dreiecks näher liegt. In der Figur ist diese Kurve jedoch nicht gezeichnet.

Nach den Betrachtungen in der vorigen Abhandlung sieht man leicht, dass man wieder drei Felder zu unterscheiden hat, nämlich 1. das Dampffeld, zwischen der Kondensationskurve und dem Eckpunkt *Ac*, 2. das heterogene Feld, zwischen der Verdampfungs- und der Kondensationskurve, und 3. das Flüssigkeitsfeld, nämlich der Teil des Dreiecks, welcher sich an derjenigen Seite der Verdampfungskurve befindet, wo die Seite *W—Ph* ist.

Auch noch für einige andere Temperaturen habe ich die Verdampfungskurven bei Drucken von 380 mm abgeleitet. Sie sind natürlich alle aus Fig. 1 zu erhalten auf dieselbe Weise, wie es für 50° geschehen ist. In folgender Tabelle 2 findet man diese Bestimmungen.

Tabelle 2.

Die Verdampfungskurven verschiedener Temperaturen unter einem Drucke von 380 mm.

% *W*	% *Ac*	% *Ph*	% *W*	% *Ac*	% *Ph*
	Temp. = 44°.		73·0	21·2	5·8
49·0	51·0	0	*59·3	27·7	13·0
31·1	63·1	5·8	*37·0	37·0	26·0
14·6	70·8	14·6	20·9	42·5	36·6
0	72·4	27·6	9·4	45·4	45·2
	Temp. = 50°.		0	51·0	49·0
73·2	26·8	0		Temp. = 68°.	
66·6	31·0	2·4	95·0	5·0	0
43·6	44·0	12·4	86·0	7·5	6·5
24·0	53·8	21·7	*83·9	8·5	7·6
11·6	56·2	32·2	69·1	12·7	18·2
0	60·2	39·8	55·8	16·2	28·0
	Temp. = 56·5°.		42·8	20·0	37·2
85·0	15·0	0	*26·0	24·8	49·2
83·7	15·5	0·8	24·3	24·5	51·2

% *W*	% *Ac*	% *Ph*
13·7	27·9	58·4
6·7	32·3	61·0
0	40·2	59·8
	Temp. = 75°.	
98·2	1·8	0
*85·5	4·0	10·5
69·9	6·1	24·0
49·8	9·2	41·0
38·8	11·2	50·0
*33·0	12·0	55·0
28·1	13·1	58·8
16·3	16·5	67·2
10·3	20·9	68·8
5·5	26·3	68·2
0	35·0	65·0

% *W*	% *Ac*	% *Ph*
	Temp. = 81·4°.	
99·8	0·2	0
92·3	0	7·7
25·4	1·8	72·8
20·6	3·8	75·6
18·3	5·3	76·4
15·5	7·3	77·2
11·4	11·6	77·0
7·8	15·8	76·4
4·5	21·9	73·6
0	31·2	68·8
	Temp. = 86·0°.	
19·6	0	80·4
8·8	9·0	82·2
6·5	13·1	80·4
4·0	19·2	76·8
0	28·5	71·5

In Fig. 2 sind die Verdampfungskurven dieser Temperaturen angegeben. In einer vorigen theoretischen Abhandlung (Diese Zeitschr. **36**, 279. 1901) haben wir abgeleitet:

„Bei Temperaturerhöhung verschieben sich Verdampfungs- und Kondensationskurven in solcher Richtung, dass das Dampffeld grösser und das Flüssigkeitsfeld kleiner wird.“

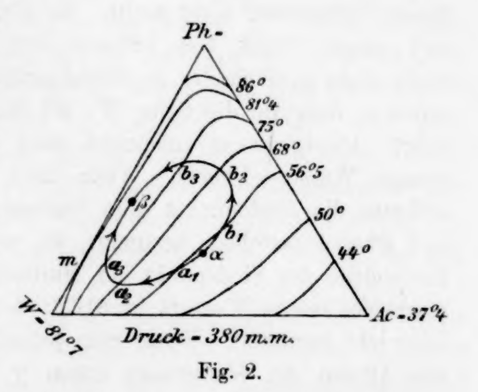


Fig. 2.

Dass dieses auch hier der Fall ist, kann man leicht einsehen, natürlich nur allein für die Verdampfungskurven, da diese nur allein bestimmt sind. Bedenkt man nämlich, dass das Flüssigkeitsfeld von z. B. 44° an derjenigen Seite der Verdampfungskurve von 44° liegt, an welcher sich die Seite *W—Ph* des Dreiecks befindet, so sieht man, dass bei Temperaturerhöhung das Flüssigkeitsfeld kleiner wird.

Wenn man die Verdampfungskurve bei 56·5° bestimmt, so sieht man, dass diese die Binodalkurve dieser Temperatur in zwei Punkten schneidet (siehe auch Fig. 3 der vorigen Abhandlung, Diese Zeitschr. **40**, 488. 1920). Die Zusammensetzungen dieser beiden Flüssigkeiten sind in Tabelle 2 (unter 56·5°) durch ein Sternchen bezeichnet. In Fig. 2

sind diese beiden Flüssigkeiten durch a_1 und b_1 angegeben; diese beiden können also bei 56·5° und einem Druck von 380 mm nicht allein miteinander, sondern auch mit Dampf im Gleichgewicht sein.

Auch die Verdampfungskurve von 68° schneidet die Binodalkurve dieser Temperatur. In Fig. 2 sind diese durch a_2 und b_2 angegeben. Die Zusammensetzungen dieser Flüssigkeiten sind in Tabelle 2 (unter 68°) durch ein Sternchen angegeben. Zwischen diesen beiden Lösungen findet man noch drei andere angegeben; diese liegen in Fig. 2 auf der Geraden $a_2 b_2$. Mit Hilfe dieser drei Flüssigkeiten sind nämlich die Zusammensetzungen von a_2 und b_2 abgeleitet. Ich habe nämlich durch diese drei eine Gerade gebracht und die Schnittpunkte dieser mit der Binodalkurve von 68° bestimmt.

Auch findet man, dass die Verdampfungskurve von 75° die Binodalkurve dieser Temperatur schneidet in den zwei Punkten a_3 und b_3, welche Zusammensetzungen in Tabelle 2 (unter 75°) wieder mit einem Sternchen angegeben sind. Sie sind wieder abgeleitet mit Hilfe der drei Bestimmungen, welche auf der Geraden $a_3 b_3$ liegen.

Die Verdampfungskurve von 81·4° schneidet die Binodalkurve dieser Temperatur nicht mehr. Es können also bei dieser Temperatur und einem Druck von 380 mm zwei flüssige Schichten und Dampf nicht mehr miteinander im Gleichgewicht sein. Sie hat jedoch das besondere, dass sie die Seite *W*—*Ph* des Dreiecks in dem Punkt *m* berührt. Dieser Punkt entspricht einer Minimumtemperatur im binären System Wasser—Phenol. Wenn man nämlich bei einem Druck von 380 mm die Siedepunkte aller binären Gemische, welche aus Wasser und Phenol bestehen, bestimmt, so wird es eine Flüssigkeit *m* geben, für welche der Siedepunkt ein Minimum ist, nämlich 81·4. Der Siedepunkt des reinen Wassers ist 81·7°; denjenigen des reinen Phenols habe ich nicht bestimmt. Wenn man jedoch bedenkt, dass bei einem Druck von 12 mm der Siedepunkt schon $\pm$ 76° ist, so wird er bei einem Druck von 380 mm sicher wohl oberhalb 100° liegen.

Bei dieser Temperatur besteht das Flüssigkeitsfeld aus zwei Teilen, welche im Punkt *m* noch ineinander fliessen. Bei Temperaturerhöhung trennen sie sich voneinander, und der eine Teil verschwindet schon bei 81·7° im Punkt *W*, während der andere immer kleiner wird, da die Verdampfungskurve sich immer mehr dem Eckpunkt *Ph* nähert, wie auch aus der Verdampfungskurve von 86° zu sehen. Wenn man die Temperatur bis zum Siedepunkt des Phenols bei 380 mm erhöht, so verschwindet auch der letztere Teil des Flüssigkeitsfeldes, und werden

alle möglichen Gemische nur noch allein im Dampfzustande auftreten; das Dampffeld wird also durch das ganze Dreieck gebildet.

Erniedrigt man die Temperatur, so erscheint erst das Flüssigkeitsfeld in *Ph* und breitet sich aus; bei 81·7° erscheint ein neues Flüssigkeitsfeld in *W*, bei 81·4° fliessen beide in *m* zusammen, bei noch niedrigeren Temperaturen nähert es sich dem Eckpunkt *Ac*, und bei 37·4° ist das ganze Dreieck das Flüssigkeitsfeld. Unterhalb dieser Temperatur sind also alle Gemische nur noch allein im flüssigen Zustande möglich; Dampf allein oder Dampf im Gleichgewicht mit Flüssigkeit kann nicht mehr auftreten.

II. Das Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ unter konstantem Druck, nämlich 380 mm.

In der vorigen Abhandlung haben wir das Dreiphasensystem $L_1 + L_2 + D$ bei konstanter Temperatur, nämlich bei 56·5°, betrachtet. Wir werden es jetzt bei konstantem Druck, nämlich bei 380 mm, nehmen. Es muss natürlich dieses System wieder durch drei Kurven angegeben werden, nämlich zwei Flüssigkeits- und eine Dampfkurve. In Fig. 2 ist diese Dampfkurve nicht, die beiden Flüssigkeitskurven wohl gezeichnet. Wie im vorigen gesehen, geben die beiden Punkte a_1 und b_1 die Zusammensetzungen der beiden konjugierten Flüssigkeiten an, welche bei 56·5° mit Dampf im Gleichgewicht sein können. Es sind also a_1 und b_1 zwei Flüssigkeiten des Systems: $L_1 + L_2 + D$. Ebenso sieht man, dass a_2 und b_2 Flüssigkeiten dieses Systems sind bei 68° und die Punkte a_3 und b_3 bei 75°. Die eine Flüssigkeitskurve des Dreiphasensystems $L_1 + L_2 + D$ unter einem Druck von 380 mm wird also durch die Punkte a_1, a_2 und a_3, die andere Flüssigkeitskurve durch b_1, b_2 und b_3 gehen müssen.

Wir fanden im vorigen, dass die Verdampfungskurve von 50° ganz ausserhalb der Binodalkurve dieser Temperatur liegt, so dass bei dieser Temperatur zwei Schichten miteinander und mit Dampf im Gleichgewicht unmöglich sind. Das Dreiphasensystem wird also bei dieser Temperatur nicht mehr bestehen; es wird also bei einer Temperatur zwischen 56·5 und 50° verschwinden, durch das die zwei Schichten identisch werden. Die Zusammensetzung dieser kritischen Schicht ist durch α angegeben. Andererseits muss bei Temperaturerhöhung das Dreiphasensystem auch enden, entweder in einer kritischen Schicht oder auf der Seite *W—Ph*, wenn die Schichten, und also auch der Dampf, nur noch allein Wasser und Phenol enthalten. Dieses letztere ist jedoch bei einem Druck von 380 mm unmöglich. In dem binären System Wasser—Phenol

ist der höchste Druck des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ nur noch 220 mm, nämlich bei 68°, wenn die beiden Schichten identisch werden. Bei einem Druck von 380 mm kann also das binäre Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ nicht bestehen; es wird der Dampf nämlich verschwinden, und nur allein noch das Zweiphasensystem: $L_1 + L_2$ übrig bleiben.

Es wird das ternäre Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ nicht auf Seite $W-Ph$ enden, sondern in einem Punkt innerhalb des Dreiecks und durch β angegeben. Wie man sieht, liegt diese kritische Flüssigkeit β bei einer Temperatur oberhalb 75 und unterhalb 81·4°.

Das ternäre Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ besteht also bei einem Druck von 380 mm zwischen zwei ganz bestimmten Temperaturen, nämlich zwischen den beiden kritischen Temperaturen der kritischen Flüssigkeiten α und β. Setzen wir bestimmtheitshalber $\alpha = 56°$ und $\beta = 80°$, welche annähernd die Temperaturen angeben. Das System: $L_1 + L_2 + D$ besteht also nur oberhalb 56 und unterhalb 80°. Dieses ist natürlich unter der Voraussetzung, dass der Druck 380 mm sei; ändert man nämlich den Druck, so werden die Punkte α und β ihre Lage ändern, und auch die kritischen Temperaturen werden andere werden. Ich komme hierauf noch zurück. Man kann sich auf andere Weise noch eine bessere Vorstellung der Erscheinungen machen, wenn man nämlich auch die ternären Dreischichtensysteme $L_1 + L_2 + D$ bei konstanter Temperatur zeichnet. In der vorigen Abhandlung habe ich diese für 50, 56·5, 68 und 75° betrachtet.

Nehmen wir Fig. 3. Die Kurve, bei welcher 50° steht, giebt die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ bei 50° an. Wie früher gesehen, besteht diese Kurve aus zwei Zweigen, nämlich die beiden Flüssigkeitskurven. Jede dieser endet in einem Punkt auf der Seite $W-Ph$, und sie gehen ineinander über in dem Punkt K_2, welcher die kritische Flüssigkeit angiebt. Mit jeder Lösung der einen Flüssigkeitskurve kann eine der anderen Flüssigkeitskurve im Gleichgewicht sein, und je zwei konjugierte Lösungen können im Gleichgewicht sein mit Dampf. Wie früher gesehen, nimmt den beiden Flüssigkeitskurven entlang der Druck von K_2 aus in der Rich-

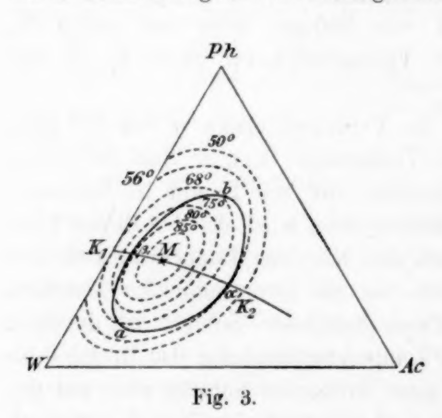


Fig. 3.

tung der Seite *W—Ph* ab. In K_2 ist der Dampfdruck nur noch 305 mm, so dass es auf den Flüssigkeitskurven keine Punkte giebt, welche einem Dampfdruck von 380 mm entsprechen. Bei 50° besteht also das Gleichgewicht: $L_1 + L_2 + D$ unter einem Druck von 380 mm nicht.

Erhöhen wir die Temperatur bis 56°; man erhält dann die Kurve in der Figur durch 56° angegeben. Die kritische Flüssigkeit denke man sich in dem Punkt, in welchem diese Kurve die Kurve $K_1 M K_2$ schneidet, also in α. Diese kritische Flüssigkeit hat einen Dampfdruck von 380 mm; die anderen Flüssigkeiten der Kurve werden also kleinere Dampfdrucke haben, da den beiden Flüssigkeitskurven entlang der Dampfdruck von der kritischen Flüssigkeit aus abnimmt. Bei 56° besteht also das Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ unter einem Druck von 380 mm, wobei jedoch L_1 und L_2 noch einander gleich sind. Erhöht man die Temperatur bis 68°, so werden die beiden Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems durch Kurve 68° angegeben. Diese berührt die Seite *W—Ph* im Punkt K_1, welcher eine kritische Flüssigkeit angiebt mit einem Dampfdruck von 220 mm. Die zweite kritische Flüssigkeit, mit einem Dampfdruck von 550 mm, wird angegeben durch den Schnittpunkt der Flüssigkeitskurve mit Kurve $K_1 M K_2$. Zwischen diesen beiden kritischen Drucken hat man also einen Druck von 380 mm; es besteht also bei 68° ein Gleichgewicht: $L_1 + L_2 + D$ mit einem Dampfdruck von 380 mm. In der Figur sind die beiden flüssigen Schichten durch *a* und *b* angegeben. Auf ähnliche Weise findet man, dass es auf den beiden Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems bei 75° zwei Punkte geben muss, welche einem Dampfdruck von 380 mm entsprechen; die beiden kritischen Drucke sind nämlich 685 und 310 mm. Es giebt also auch bei dieser Temperatur ein Gleichgewicht: $L_1 + L_2 + D$ mit einem Dampfdruck von 380 mm.

Bei 80° erhält man die beiden Flüssigkeitskurven in der Figur durch 80° angegeben; die kritischen Flüssigkeiten sind wieder bestimmt durch die Schnittpunkte dieser Kurve mit der Kurve $K_1 M K_2$. Der Dampfdruck der einen kritischen Flüssigkeit, nämlich β, ist 380 mm; derjenige der anderen ist also höher. Bei 80° hat man also noch ein Gleichgewicht: $L_1 + L_2 + D$ mit einem Dampfdruck von 380 mm; die beiden Schichten sind jedoch identisch, wie es auch bei 56° der Fall war. Bei noch höheren Temperaturen erhält man Kurven wie z. B. durch Kurve 85° angegeben; der Dampfdruck aller Dreiphasensysteme: $L_1 + L_2 + D$ ist bei dieser Temperatur grösser als 380 mm, so dass oberhalb 80° keine Gleichgewichte: $L_1 + L_2 + D$ unter einem Druck von 380 mm mehr möglich sind.

Bringen wir jetzt durch alle Punkte, welche die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten angeben, welche dem Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ bei einem Druck von 380 mm angehören, eine Kurve, so erhält man die Kurve $a\alpha\beta b$: also die zwei Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ unter konstantem Druck.

Wie aus dem vorigen zu ersehen, ist $K_1 \beta M \alpha K_2$ die Kurve der kritischen Flüssigkeiten oder die Faltenpunktskurve. In der vorigen Abhandlung haben wir den Dampfdruck der kritischen Flüssigkeit als Funktion der Temperatur betrachtet. In Fig. 3 sieht man, dass die Temperatur von K_1 aus in der Richtung nach M zunimmt; dasselbe ist der Fall von K_2 aus in der Richtung nach M. Auch der Dampfdruck nimmt in denselben Richtungen zu; das Maximum des Dampfdruckes und das der Temperatur fallen jedoch nicht zusammen, wie in der vorigen Abhandlung schon angedeutet, und wie weiter in einer theoretischen näher zu besprechen.

Im vorigen haben wir die Flüssigkeitskurven des Dreiphasensystems: $L_1 + L_2 + D$ unter einem Druck von 380 mm abgeleitet; ändert man den Druck, so erhält man auch eine andere Kurve; bei Druckerhöhung rücken nämlich die Punkte α und β einander näher; bei Druckerniedrigung entfernen sie sich voneinander. Bei einem Druck von 220 mm fällt β mit K_1 zusammen, und bei noch niedrigeren Drucken ist diese kritische Flüssigkeit verschwunden.

In Fig. 3 sieht man also den Zusammenhang dreier Gleichgewichte, nämlich:

1. das Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ bei konstanter Temperatur,

2. das Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ unter konstantem Druck,

3. das System: $L + D$, worin L eine kritische Flüssigkeit angiebt, also: die Kurve der kritischen Flüssigkeiten unter eigenem Dampfdruck.

III. Die Verdampfungskurven unter einem Drucke von 760 mm.

Auf ähnliche Weise, wie wir die Verdampfungskurven unter einem Druck von 380 mm abgeleitet haben, können wir auch die Verdampfungskurven ableiten unter einem Druck von 760 mm. Man hat nämlich nur statt der Fig. 1, welche für 380 mm gilt, eine ähnliche Figur für 760 mm Dampfdruck zu zeichnen. Dieses kann geschehen mit Hilfe der Tabellen 23—30 der ersten Abhandlung (Diese Zeitschr. **39**, 507—508. 1902). Mit Hilfe solcher Figur kann man die Verdampfungskurven ableiten, und man findet folgende Tabelle 3.

Tabelle 3.

Die Verdampfungskurven verschiedener Temperaturen unter einem Druck von 760 mm.

% *W*	% *Ac*	% *Ph*
	Temp. = 60°.	
24·0	76·0	0
16·5	80·3	3·2
0	83·8	16·2
	Temp. = 62°.	
41·2	58·8	0
32·1	65·1	2·8
15·2	73·8	11·0
0	77·8	22·2
	Temp. = 68°.	
72·4	27·6	0
66·8	31·2	2·0
44·6	45·0	10·4
26·5	53·9	19·6
12·1	58·7	29·2
0	65·2	34·8
	Temp. = 75°.	
85·5	14·5	0
83·6	15·4	1·0
72·8	21·2	6·0
59·2	27·6	13·2
37·0	37·4	25·6
21·1	42·9	36·0
9·7	46·8	43·5
0	53·6	46·4
	Temp. = 80°.	
90·4	9·6	0
78·0	14·4	7·6
66·0	19·2	14·8
52·4	24·4	23·2
31·3	31·5	37·2
17·7	35·9	46·4
8·3	40·5	51·2
0	48·8	51·2
	Temp. = 85°.	
94·0	6·0	0
88·4	7·6	4·0
70·5	13·0	16·5
58·2	16·8	25·0
44·8	20·8	34·4
25·9	26·1	48·0
14·8	30·0	55·2
7·3	35·1	57·6
0	44·4	55·6
	Temp. = 92°.	
97·2	2·8	0
73·8	6·4	19·8
54·0	10·0	36·0
42·6	12·4	45·0
30·8	14·4	54·8
18·3	18·5	63·2
11·2	22·8	66·0
6·0	29·0	65·0
0	39·0	61·0
	Temp. = 96°.	
98·8	1·2	0
54·9	4·7	40·4
36·8	6·8	56·4
28·7	8·3	63·0
22·4	10·4	67·2
14·2	14·3	71·5
9·5	19·3	71·2
5·3	25·7	69·0
0	36·2	63·8

In Fig. 4 sind diese Kurven gezeichnet. Bei Temperaturen unterhalb 56·5° streckt das Flüssigkeitsfeld sich über das ganze Dreieck aus; alle Gemische sind also bei Atmosphärendruck nur allein im flüssigen Zustande möglich. Erhöht man die Temperatur bis 56·5°, so hat man noch denselben Fall; allein reines Aceton kann auch als Dampf bestehen. Bei Temperaturerhöhung bis 60° ist, wie aus der Figur zu sehen, das Flüssigkeitsfeld etwas kleiner geworden; es sind nur noch allein die

Gemische des kleinen Teils des Dreiecks an der rechten Seite der Kurve 60°, welche entweder ganz im Dampfzustande auftreten oder sich trennen in Dampf und Flüssigkeit. Wie man aus den Verdampfungskurven von 62, 68, 75, 80, 85, 92 und 96° sieht, wird das Flüssigkeitsfeld bei Temperaturerhöhung fortwährend kleiner, und die Verdampfungskurven nähern sich der Seite *W—Ph* des Dreiecks. Um die Figur etwas übersichtlicher zu machen, habe ich die Endpunkte der Kurven von 92 und 96° auf Seite *W—Ac* etwas weiter von dem Punkte *W* entfernt gezeichnet, als aus Tabelle 3 folgen würde. Bei noch weiterer Temperaturerhöhung wird eine Verdampfungskurve auftreten müssen, welche die Seite *W—Ph* in einem Punkt *m* berühren wird. Bei Drucken von 380 mm war dieses der Fall bei 81·4°; bei einem Druck von 760 mm ist dieser Druck jedoch nicht bestimmt worden. Da *m* jedoch einem Minimum der Siedetemperatur im binären System Wasser—Phenol entspricht, so muss diese Temperatur unterhalb 100°, der Siedepunkt des reinen Wassers, liegen. Bestimmtheitshalber habe ich hierfür 99° angenommen. Bei dieser Temperatur besteht das Flüssigkeitsfeld aus zwei Teilen, welche in *m* noch ineinander fliessen. Wie man sieht, ist das Flüssigkeitsfeld bei dieser Temperatur schon sehr klein; es giebt also nur noch wenige Gemische, welche bei dieser Temperatur flüssig bleiben.

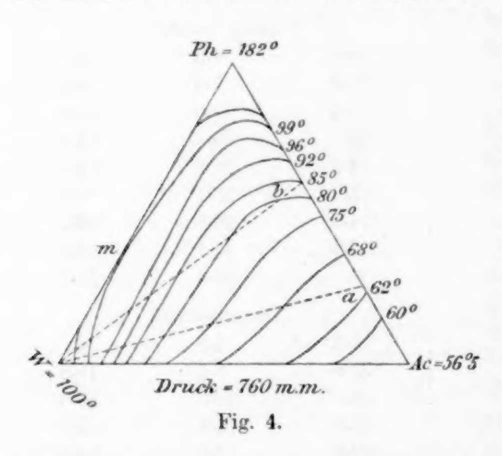


Fig. 4.

Bei noch höheren Temperaturen trennt das Flüssigkeitsfeld sich in zwei Teile; der eine verschwindet jedoch schon bei 100° in dem Eckpunkt *W*. Der andere Teil wird bei Temperaturerhöhung fortwährend kleiner; die Verdampfungskurve nähert sich immer mehr dem Eckpunkt *Ph*, und das Flüssigkeitsfeld verschwindet bei der Siedetemperatur des reinen Phenols, nämlich ± 182°. Während also unterhalb 56·5° die drei Komponenten und alle binären und ternären Gemische nur im flüssigen Zustande möglich sind, können diese oberhalb 182° nur allein im Dampfzustande auftreten.

Bei dem Druck, für welchen Fig. 4 gilt, also für 760 mm, kann auch noch das Dreiphasensystem: $L_1 + L_2 + D$ auftreten. Wenn man die beiden Flüssigkeitskurven dieses Systems in Fig. 4 zeichnet, so wird

man sehen, dass diese beiden Kurven innerhalb derjenigen der Fig. 2 liegen, welche einem Druck von 380 mm angehören. Einzelne der Verdampfungskurven der Fig. 4 bestehen also für einen kleinen Teil aus einer Geraden.

Wenn man die Formen der verschiedenen Verdampfungskurven miteinander vergleicht, so sieht man, dass allmähliche Übergänge auftreten. Die Verdampfungskurve von 60° hat eine ganz andere Form als die von 99°; die zwischen diesen beiden liegenden Kurven lassen einen allmählichen Übergang sehen. Mit der Form und der Formänderung dieser Verdampfungskurven hängen verschiedene Erscheinungen zusammen, welche ich im folgenden näher betrachte.

IV. Einfluss von Fremdkörpern auf den Siedepunkt binärer Gemische.

Wenn man einem binären Gemisch eine dritte Komponente hinzufügt, so kann der Siedepunkt sowohl erhöht, wie erniedrigt werden.

Nehmen wir z. B. Aceton—Phenolgemische und setzen diesen Wasser hinzu. Wie wir weiter sehen werden, ist es von der Zusammensetzung der Aceton—Phenolgemische abhängig, ob bei Wasserzusatz der Siedepunkt erhöht oder erniedrigt werden soll.

Mit Hilfe der Fig. 4 kann man die Siedepunktserhöhungen und -erniedrigungen übersehen und die Abhängigkeit dieser von den Formen der Verdampfungskurven.

Fig. 4 gilt für einen Druck von 760 mm, so dass wir voraussetzen, dass die Siedepunktsbestimmungen alle bei diesem Druck stattfinden.

Nehmen wir z. B. reines Aceton und fügen diesem Wasser hinzu. In Fig. 4 bewegt man sich dann auf Seite *Ac—W* von *Ac* aus nach *W*. Man begegnet also nacheinander die Endpunkte der Verdampfungskurven von immer höherer Temperatur; der Siedepunkt wird also erhöht werden und wohl von 56·5—100°. Wenn man jedoch von reinem Phenol ausgeht und Wasser hinzufügt, so bewegt man sich von *Ph* aus nach *W*. Wie aus den Verdampfungskurven zu sehen, wird der Siedepunkt erst erniedrigt werden von 182—99° (nämlich in *m*), wonach er weiter bis 100° erhöht wird.

Nehmen wir jetzt ein binäres, Phenol und Aceton enthaltendes Gemisch. Sei die Zusammensetzung dieses Gemisches 75·3 % Aceton und 24·7 % Phenol. In der Figur ist diese Flüssigkeit durch *a* angegeben. Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit ist 62·9°. Wenn wir diesem binären Gemisch Wasser hinzufügen, so bewegt sich der Punkt, welcher die Zusammensetzung der neuen Gemische angiebt, der Linie *aW* entlang von *a* nach *W*. Wie man aus der Fig. 4, worin diese Gerade *aW*

gezeichnet, sieht, durchschneidet diese Gerade, von *a* aus gerechnet, nacheinander Verdampfungskurven höherer Temperaturen. Es folgt also:

„Wenn man einem binären, 75·3 % Aceton und 24·7 % Phenol enthaltenden Gemisch Wasser hinzufügt, so wird der Siedepunkt erhöht.“

Dass dieses auch wirklich der Fall ist, habe ich experimentell bestätigt, durch einem solchen Gemisch Wasser hinzuzufügen und jedesmal die Siedepunkte zu bestimmen. In folgender Tabelle 4 sind diese Bestimmungen angegeben.

Tabelle 4.

Siedepunkte der Flüssigkeiten, in welcher das Verhältnis Aceton : Phenol = 75·3 : 24·7.

% *W*	0	11·09	17·45	24·26	29·87	35·0	41·22	53·89	61·53	68·07
T	62·9°	64·3°	65·7°	67·0°	67·9°	68·6°	69·5°	71·4°	72·7°	74·1°
% *W*	75·64	83·10	100							
T	76·1°	79·4°	100°							

Unter 0 % Wasser ist natürlich der Siedepunkt des binären Gemisches angegeben; unter 100 % Wasser der Siedepunkt des reinen Wassers, nämlich 100°. Wie man sieht, wird der Siedepunkt durch Zusatz von Wasser erhöht. Wenn man auf der Geraden ***aW*** die Zusammensetzungen der Gemische und ihre Siedepunkte aussetzt, so sieht man, dass diese eine Lage haben, übereinstimmend mit der Lage der Verdampfungskurve.

Ganz andere Erscheinungen treten auf, wenn man ein binäres Gemisch mit grösserem Phenolgehalt nimmt. Nehmen wir z. B. eins mit 44·49 % Aceton und 55·51 % Phenol; dieses Gemisch wird in Fig. 4 durch *b* angegeben. Bei Hinzufügung von Wasser verschiebt sich der Punkt, welcher die Zusammensetzung der Gemische angiebt, der Linie *bW* entlang von *b* nach *W*. Die Flüssigkeit *b* hat einen Siedepunkt 84·8°. Geht man von *b* aus nach *W*, so sieht man aus der Figur, dass man die Verdampfungskurve von 80° in zwei Punkten schneidet. Man wird also durch Wasserzusatz den Siedepunkt bis 80° erniedrigen können, und es giebt zwei verschiedene Mengen Wasser, welche man zusetzen kann, um den Siedepunkt bis 80° herabzudrücken. Diese beiden Mengen Wasser werden natürlich durch die beiden Schnittpunkte angegeben. Denken wir uns in Fig. 4 zwischen den beiden Verdampfungskurven von 75 und 80° auch noch die Verdampfungskurven anderer Temperaturen angebracht. Eine dieser wird die Gerade *bW* berühren müssen; es ist, wie wir weiter sehen werden, die Verdampfungskurve von 79·8°. Die Verdampfungskurven, welche zwischen 80 und 79·8° liegen, werden die Gerade *Wb* also in zwei Punkten schneiden; die Verdampfungskurven niedrigerer Temperaturen schneiden diese Gerade jedoch nicht.

Bewegen wir uns jetzt der Linie *bW* entlang von *b* nach *W*; wie man sieht, durchschneidet man erst die Verdampfungskurven von 84·8 bis 79·8°, welche letztere man berührt; danach durchschneidet man fortwährend Verdampfungskurven höherer Temperaturen, nämlich von 79·8 bis 100°. Wir erhalten also:

„Wenn man einem binären, 44·49 % Aceton und 55·51 % Phenol enthaltenden Gemisch Wasser hinzufügt, so wird der Siedepunkt erst von 84·8—79·8° erniedrigt und weiter bis 100° erhöht."

Eine experimentelle Bestätigung findet man in Tabelle 5. Ich habe nämlich einem solchen Gemisch Wasser hinzugefügt und jedesmal den Siedepunkt bestimmt.

Tabelle 5.

Siedepunkte der Flüssigkeiten, in welchen das Verhältnis Aceton : Phenol = 44·49 : 55·51.

% *W*	0	3·8	7·8	11·5	14·9	20·16	25·29	29·96
T	84·8°	81·2°	80·0°	79·9°	79·8°	80·0°	80·5°	81·0°
% *W*	34·15	36·98	54·87	67·67	74·78	87·97	100	
T	81·4°	81·7°	83·2°	84·6°	86·8°	89·4°	100°	

Es muss hierbei bemerkt werden, dass der Dampfdruck nicht genau 760 mm war, jedoch einzelne mm variierte.

Wenn das binäre Gemisch einen höheren Phenolgehalt hat, so rückt *b* nach Punkt *Ph*, und die Gerade *bW* dreht mehr und mehr nach Seite *Ph*—*W*. Denken wir uns die Gerade *Wb* des Dreiecks erst mit Seite *W*—*Ac* zusammenfallend. Verschieben wir jetzt Punkt *b* von *Ac* nach *Ph*, so dass die Gerade *Wb* aus der Lage *W*—*Ac* in *W*—*Ph* übergeht.

Bei kleinem Phenolgehalt des binären Gemisches hat man also bei Zusatz von Wasser Siedepunktserhöhung; bei grösserem Phenolgehalt tritt jedoch Siedepunktserniedrigung ein, und erhält man eine Minimumtemperatur. Je nachdem der Punkt *b* dem Eckpunkt *Ph* näher kommt, wird diese Minimumtemperatur höher und wird endlich 99°, wenn nämlich *Wb* mit Seite *W*—*Ph* zusammenfällt. Wenn man der Flüssigkeit *a* Wasser hinzufügt, so wird der Siedepunkt erhöht. Wenn man der Flüssigkeit *b* Wasser hinzufügt, so wird der Siedepunkt erniedrigt. Zwischen *a* und *b* muss also eine Flüssigkeit liegen, für welche bei Zusatz von Wasser weder Siedepunktserhöhung, noch -erniedrigung stattfinden wird. Es wird dieses natürlich nur der Fall sein für unendlich kleine Mengen Wasser. Dieser Punkt liegt ungefähr da, wo die Verdampfungskurve von 68° auf Seite *Ac*—*Ph* endet. Bringt man nämlich eine Gerade durch *W* und diesen Endpunkt, so berührt diese die Ver-

dampfungskurve von 68° in diesem Endpunkt. Die durch diesen Punkt angegebene Flüssigkeit hat annähernd 65·2% Aceton und 34·8% Phenol. Fügt man dieser Lösung etwas Wasser hinzu, so bleibt man, solange diese Menge noch sehr klein ist, auf der Verdampfungskurve von 68°, also: der Siedepunkt ändert sich nicht.

Betrachten wir jetzt eine Gerade aus *W* nach einem Punkt auf Seite *Ac—Ph*, welcher ganz in der Nähe des hiervon betrachteten Endpunktes liegt, und wohl an der Seite, nach welcher der Phenolgehalt zunimmt. Man sieht leicht, dass diese Gerade eine der Verdampfungskurven berühren wird, und dass dieser Berührungspunkt noch ganz in der Nähe der Seite *Ac—Ph* liegen wird. Fügt man einem solchen binären Gemisch Wasser hinzu, so wird der Siedepunkt erst ein wenig erniedrigt, wonach er wieder erhöht wird.

Wie aus dem Vorigen folgt, bildet das binäre Gemisch mit 34·8% Phenol und 65·2% Aceton eine Grenze. Hat man nämlich ein binäres Gemisch mit weniger Phenol, so tritt bei Zusatz von Wasser Siedepunktserhöhung ein; enthält das Gemisch jedoch mehr als 34·8% Phenol, so wird bei Wasserzusatz der Siedepunkt erst erniedrigt und weiter erhöht. Natürlich gilt dieses nur für einen Druck von 760 mm; ändert man den Druck, so erhalten die Verdampfungskurven andere Lage und Formen, und der Phenolgehalt der Grenzflüssigkeit wird ebenfalls eine andere sein, wie z. B. aus Fig. 2 für einen Druck von 380 mm zu sehen.

Betrachten wir jetzt den Einfluss von Phenolzusatz auf den Siedepunkt des wässerigen Acetons. In Fig. 4 werden wir jetzt also Geraden anbringen durch den Eckpunkt *Ph*. Die Seite *Ph—W* berührt die Verdampfungskurve von 99° in Punkt *m*. Der Siedepunkt des Wassers muss also bei Phenolzusatz erst erniedrigt werden bis 99°, wonach Siedepunktserhöhung eintreten wird. Bringt man eine Gerade durch *Ph* und einen Punkt auf Seite *W—Ac* ganz in der Nähe von *W*, so wird diese ebenfalls noch eine Verdampfungskurve berühren; je mehr sich die Gerade vom Punkte *W* entfernt, umsomehr nähert sich der Berührungspunkt der Seite *W—Ac*, um endlich auf diese zu kommen. Wenn die Gerade sich noch weiter vom Punkte *W* entfernt, so wird sie keine Verdampfungskurve mehr berühren, und Phenolzusatz hat nur Siedepunktserhöhung zur Folge. Die Grenzlösung ist jedoch nicht bestimmt worden; allein aus allen Bestimmungen folgt, dass der Acetongehalt klein sein wird; sicher wohl kleiner als 5%. Wir erhalten also:

„Wenn man einer wässerigen Acetonlösung Phenol hinzufügt, so wird der Siedepunkt erhöht werden, wenn die Lösung mehr Aceton

enthält als die Grenzlösung; wenn die Lösung jedoch weniger Aceton enthält, so wird der Siedepunkt erst erniedrigt, erreicht ein Minimum und wird weiter wieder erhöht."

Nehmen wir jetzt wässerige Phenollösungen, also Punkte der Seite *W—Ph*, und fügen wir diesen Aceton hinzu. Wir müssen also Gerade betrachten, welche die Punkte der Seite *W—Ph* mit *Ac* vereinen. Unter diesen Geraden giebt es keine, welche eine Verdampfungskurve berührt; ein Maximum oder Minimum der Siedepunkte wird also nicht auftreten. Zusatz von Aceton wird also immer Siedepunktserniedrigung zur Folge haben. Wir finden also:

„Setzt man einer wässerigen Phenollösung Aceton hinzu, so wird der Siedepunkt erniedrigt."

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität.

Über den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol.

Von

E. H. Riesenfeld.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Göttingen.)

Anlässlich der Untersuchung der bei der Elektrolyse an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel auftretenden Erscheinungen[1]) wurden einige Beobachtungen über den Molekularzustand von Jodkalium in Phenol gemacht, die geeignet sind, an einem typischen Beispiele das gegenseitige Ineinandergreifen der durch Leitfähigkeits-, Diffusionsgeschwindigkeits-, Molekulargewichtsbestimmung und Ermittelung des Teilungskoëffizienten erhaltenen Ergebnisse zu veranschaulichen. Auch wurde hierbei der Fall einer exzeptionellen Leitfähigkeitsänderung durch Vermischen zweier Lösungsmittel näher untersucht. Diese teilweise schon in die Dissertation des Verfassers[2]) aufgenommenen Beobachtungen sind im folgenden zusammengefasst.

Wasser und Phenol haben bei Zimmertemperatur nur eine beschränkte gegenseitige Löslichkeit. Bei 18° löst (nach Versuchen von Herrn Rothmund[3])) Wasser etwa 8 Gewichtsprozente Phenol, während ungefähr 30 Gewichtsprozente Wasser im Phenol enthalten sind. Da aus Leitfähigkeitsversuchen und Molekulargewichtsbestimmungen bekannt ist, dass sich Jodkalium im Wasser so gut wie vollkommen dissociiert, Phenollösungen dieses Salzes aber schlechte Leiter der Elektrizität sind, so ist zu erwarten, dass es im Phenol nur wenig dissociiert ist, dass also das Verhältnis der Konzentration des Jodkaliums im Wasser (c) zu der im Phenol (c') mit zunehmender Konzentration stark abnimmt, hingegen nach dem Nernstschen Verteilungssatze der Ausdruck $\frac{c}{\sqrt{c'}}$ annähernd konstant ist.

Um hierüber näheren Aufschluss zu erlangen, wurden zunächst Verteilungsversuche angestellt, und zwar in der Weise, dass die Kon-

---

[1]) Ann. der Physik **8**, 600 (1902). [2]) Göttingen 1901.
[3]) Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898).

zentration eines bekannten Volums der wässerigen Lösung vor und nach dem Ausschütteln mit einer abgemessenen Menge mit Wasser gesättigten Phenols nach der Volhardschen Methode titrimetrisch ermittelt wurde. Die hierbei auftretende Volumzunahme der Phenollösung wurde berücksichtigt, die Versuche bei Zimmertemperatur angestellt.

Tabelle 1.
Teilungskoëffizient zwischen Wasser und Phenol.

n	c	c'	k
0.04	0.725	0.052	13.9
0.09	1.51	0.124	12.2
0.15	2.42	0.197	12.3
1.85	30.7	2.09	14.7

n Normalgehalt der wässerigen Lösung,
c Anzahl g in 100 ccm der wässerigen Lösung,
c' „ „ „ „ „ Phenollösung,
$k = \frac{c}{c'}$ Teilungskoëffizient.

Diese Messungen ergaben das zunächst unerwartete Resultat, dass der Teilungskoëffizient in verdünnten Lösungen mit steigender Konzentration schwach abnimmt und bald ein Minimum erreicht, um in konzentrierteren Lösungen nicht unerheblich anzusteigen. Letzterer Umstand erklärt sich aus der bei grösseren Konzentrationen erheblichen aussalzenden Wirkung des Jodkaliums. Die geringe Änderung des Teilungskoëffizienten mit der Konzentration in verdünnteren Lösungen deutet hingegen darauf hin, dass Jodkalium in dem mit Wasser gesättigten Phenol ebenso wie in wässerigen Lösungen weitgehend dissociiert ist.

Um diesen Schluss zu prüfen, wurde die elektrische Leitfähigkeit des Salzes in dem mit Wasser gesättigten Phenol gemessen.

Tabelle 2.
Leitfähigkeit in dem mit Wasser gesättigten Phenol. Temperatur 25°.

η	$\varkappa . 10^{-6}$	Λ
0	3.22	—
3.38	76.6	22.7
8.14	171.3	21.0
65.3	1026.8	15.7

η Äquivalentkonzentration $\frac{\text{g-Äquivalent}}{\text{ccm}}$,

$\varkappa$ elektrisches Leitvermögen $\frac{1}{\text{ccm . Ohm}}$,

Λ Äquivalentleitvermögen $\frac{\varkappa}{\eta}$.

Die angenäherte Proportionalität zwischen η und $\varkappa$ erweist, dass sich Jodkalium in dieser Lösung in der That wie ein starker Elektrolyt verhält, wodurch sich der aus den Verteilungsversuchen gezogene Schluss bestätigt. Doch steht, wie die Kleinheit von Λ zeigt, die Ionenbeweglichkeit im Phenol hinter der in wässerigen Lösungen erheblich zurück. Schätzen wir durch Extrapolation aus den gemessenen Werten Λ_∞ auf etwa 27, so müssten, da die Molekularleitfähigkeit von Jodkalium in unendlich verdünnter wässeriger Lösung bei derselben Temperatur etwa 144 beträgt, sich die Ionenbeweglichkeiten in Phenol und Wasser annähernd wie 1 : 5 verhalten.

Ein weiterer Anhalt für das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten lässt sich aus der Grösse der Diffusionskoëffizienten des Salzes in beiden Lösungsmitteln gewinnen. Nach der Nernstschen Diffusionstheorie ist der Diffusionskoëffizient (D) aus den Ionenbeweglichkeiten (U und V) berechenbar nach der Formel:

$$D = \frac{2\,UV}{U+V}\,RT.$$

Beziehen wir die Indizes 1 und 2 auf die beiden Lösungsmittel, so muss

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\dfrac{U_1 V_1}{(U_1+V_1)^2}(U_1+V_1)}{\dfrac{U_2 V_2}{(U_2+V_2)^2}(U_2+V_2)}$$

sein. Bedeuten n_1 und n_2 die Überführungszahlen in beiden Medien, so können wir obige Gleichung auch in der Form schreiben:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{n_1(1-n_1)(U_1+V_1)}{n_2(1-n_2)(U_2+V_2)}.$$

In wässerigen Lösungen ist für Jodkalium $n_1(1-n_1) = 0{\cdot}25$, in Phenollösungen nach meinen Messungen[1]):

$$n_2(1-n_2) = 0{\cdot}16;$$

somit wird:

$$\frac{D_1}{D_2} = 1{\cdot}6\,\frac{U_1+V_1}{U_2+V_2}.$$

Aus den Diffusionskoëffizienten eines Salzes in zwei Lösungsmitteln ist also bei Kenntnis der Überführungszahlen das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten direkt zu berechnen.

Die zur Ermittelung des Diffusionskoëffizienten von Jodkalium im Wasser und in dem mit Wasser gesättigten Phenol dienende Versuchsanordnung schloss sich im wesentlichen an die bekannte Scheffersche[2])

---

[1]) Ann. der Physik 8, 609 (1902). [2]) Diese Zeitschr. 2, 390 (1888).

an. Aus dem Gewichtsverlust der im Diffusionscylinder zu unterst befindlichen Schicht wurde der Diffusionskoëffizient nach der Stefanschen[1] Tabelle berechnet. Die Konzentration des Jodkaliums wurde im Wasser direkt im Phenol nach dem Ausschütteln mit Wasser nach der Volhardschen Methode ermittelt, die Versuche bei Zimmertemperatur angestellt.

Tabelle 3.

Diffusionskoëffizient in Wasser und Phenol.

Nr.	M	S	S'	h	t	D
1	Wasser	0·547	0·422	1·16	0·92	
2	„	0·547	0·440	1·25	0·65	
Mittelwert		0·547	0·431	1·20	0·78	1·23
1	Phenol	0·0172	0·0129	1·16	12·9	
2	„	0·0172	0·0065	1·25	15·8	
3	„	0·0172	0·0080	1·20	15·7	
4	„	0·0172	0·0093	1·23	15·8	
5	„	0·0172	0·0125	1·21	13·0	
Mittelwert		0·0172	0·0103	1·20	14·4	0·21

M Mittel, in dem die Diffusionsversuche ausgeführt wurden,
S vor dem Versuch in 10 ccm der Lösung vorhandene Salzmenge in g,
S' nach „ „ „ „ „ „ wiedergefundene Salzmenge in g,
h Schichthöhe in cm,
t Diffusionszeit in Tagen,
D Diffusionskoëffizienten aus den Mittelwerten berechnet.

Soweit diese, nur orientierenden, Versuche einen Schluss zu ziehen gestatten, verhalten sich:

$$\frac{D_1}{D_2} = 5{\cdot}85.$$

Setzen wir diesen Wert in die obige Gleichung ein, so ergiebt sich das Verhältnis:

$$(U_2 + V_2) : (U_1 + V_1) = 1 : 3{\cdot}7,$$

was mit dem aus den Werten der Leitfähigkeit berechneten Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten (1 : 5) in der groben Annäherung, wie sie durch den nur orientierenden Charakter der Diffusionsversuche bedingt ist, übereinstimmt.

Aus dem Verhalten von Jodkalium in der 30 % Wasser enthaltenden Phenollösung, in welcher es also als starker Elektrolyt erscheint, lässt sich a priori für die molekulare Konstitution des Jodkaliums im reinen Phenol nichts voraussagen. Es wurde daher auch die Leitfähigkeit des Salzes im wasserfreien Phenol gemessen.

---

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akad. **79**, 161 (1879).

Tabelle 4.

Leitfähigkeit in wasserfreiem Phenol. Temperatur 43°.

η	$\varkappa . 10^{-6}$	Λ
0	0·45	—
0·202	1·07	5·30
1·01	3·13	3·10
5·05	6·15	1·22

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, steigt das Äquivalentleitvermögen mit abnehmender Konzentration stark an. Hier ist $\varkappa$ etwa $\sqrt{\eta}$ proportional, zeigt also Jodkalium im Gegensatz zu der mit Wasser gesättigten Phenollösung das typische Verhalten eines schwachen Elektrolyten.

Durch direkte Ermittelung des Molekulargewichtes liess sich dieser aus der Leitfähigkeitsänderung gezogene Schluss leicht kontrollieren. Zu diesem Zwecke wurde die Gefrierpunktserniedrigung am Kryohydrat des Jodkaliums im wasserfreien Phenol unter sorgfältigem Abschluss gegen die Feuchtigkeit der Luft mittels eines in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Thermometers im Beckmannschen Apparate bestimmt. Krystallisiertes Phenol wurde in sorgfältig getrockneten Gefässen durch wiederholte fraktionierte Destillation unter Luftfeuchtigkeitsabschluss gereinigt und unter denselben Kautelen direkt in das zur Gefrierpunktsbestimmung dienende Gefäss überdestilliert. Der Gefrierpunkt des reinen Phenols, das bei 182° siedete, lag bei 39·8° (Eykman[1]) 39·6°).

Das Kühlbad wurde etwa 1° unter der Gefriertemperatur gehalten, die Unterkühlung betrug meist 0·4°. Zur Konzentrationsbestimmung wurde der Kaliumgehalt der Lösung nach Verdampfen des Lösungsmittels als Kaliumsulfat durch Glühen im Platintiegel gewichtsanalytisch ermittelt. Die an Jodkalium gesättigte Phenollösung ist 0·0045-normal, 100 g Phenol enthalten daher 0·0794 g Jodkalium.

Tabelle 5.

Gefrierpunktserniedrigung des Kryohydrats im wasserfreien Phenol.

t		t_0		Δt	
Beobachtet	Mittel	Beobachtet	Mittel		Mittel
0·760 0·750	0·755	0·728 0·724 0·720	0·724	0·031	0·034
0·630 0·631	0·630	0·595	0·595	0·035	
0·974 0·973 0·971	0·973	0·940 0·935 0·932	0·936	0·037	

[1]) Diese Zeitschr. 4, 502 (1889).

t Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels,
t_0 „ der Lösung,
$\Delta t = t - t_0$ Gefrierpunktserniedrigung.

So ergiebt sich das Molekulargewicht:

$$M = E\frac{m}{t} = 73\frac{0.0794}{0.034} = 170.$$

Die Abweichung vom theoretischen Werte (166) liegt innerhalb der Versuchsfehler, Jodkalium hat also in Phenol die erwartete normale Molekulargrösse.

Die grosse Verschiedenheit sowohl des Molekularzustandes wie der Leitfähigkeit des Jodkaliums im wasserfreien und mit Wasser gesättigten Phenol forderte dazu auf, die Änderung der Leitfähigkeit einer Salzlösung bestimmter Konzentration im Phenol mit zunehmendem Wassergehalt näher zu verfolgen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass zu 50 ccm einer annähernd gesättigten Jodkaliumlösung in wasserfreiem Phenol nach jeder Leitfähigkeitsmessung je 2 ccm Leitfähigkeitswasser zugesetzt wurden.

Tabelle 6.

Änderung der Leitfähigkeit von Phenollösungen durch Wasserzusatz.
Temperatur 43°.

n	η	$\varkappa . 10^{-6}$	Λ	$\frac{\Lambda}{n}$
0	3·56	3·82	1·07	—
2·1	3·42	13·8	4·03	1·92
4·1	3·30	26·0	7·88	1·92
5·9	3·18	35·3	11·1	1·88
7·7	3·07	43·8	14·3	1·86
9·3	2·96	50·5	17·1	1·84
10·7	2·86	55·5	19·4	1·81
12·1	2·78	59·0	21·2	1·75
13·4	2·70	62·9	23·3	1·74
14·7	2·62	65·4	25·0	1·70
15·8	2·55	68·5	26·9	1·70

n Normalgehalt der Lösung an Wasser.

Die Leitfähigkeit der Phenollösung nimmt durch Wasserzusatz rapide zu, und zwar ist, wie aus der letzten Spalte obiger Tabelle hervorgeht, das Äquivalentleitvermögen dem Wassergehalt der Lösung annähernd proportional. Diese Leitfähigkeitszunahme wird, wie die obigen Versuche zeigen, durch die Zunahme der Dissociation bei Wasserzusatz hervorgerufen. Ob sich das Wasser direkt an der Elektrizitätsleitung beteiligt, etwa in der Weise, dass dasselbe aufgespalten wird und sich mit den Ionen des gelösten Stoffes verbindet, geht aus diesen Messungen

nicht hervor. Jedenfalls ist die Dissociation in Phenollösungen, die ebensoviel, auch doppelt soviel Wasser als gelöstes Salz enthalten, noch bei weitem nicht vollkommen. Bei der grossen prozentischen Änderung der Leitfähigkeit von Salzlösungen in Phenol durch Wasserzusatz bietet die Leitfähigkeitsmessung derartiger Lösungen, die bekanntlich leicht mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden kann, eine scharfe analytische Methode zur Bestimmung ihres Wassergehaltes, eine Methode, die beispielsweise zur Messung kleiner Wasserdampfspannungen vorteilhaft verwandt werden könnte.

Im Verlaufe dieser Untersuchung ergab sich:

1. Dass Jodkalium, wie in gleicher Weise die Verteilung des Salzes zwischen Wasser und Phenol und seine Leitfähigkeit in dem mit Wasser gesättigten Phenol zeigten, in dieser Lösung stark dissociiert ist. Diffusionsgeschwindigkeits- und elektrische Leitfähigkeitsmessung des Salzes in Phenol und Wasser führten zu annähernd demselben Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten (etwa 1 : 5) in beiden Lösungsmitteln.

2. Dass Jodkalium, wie Molekulargewichts- und Leitfähigkeitsbestimmung im wasserfreien Phenol übereinstimmend lehrten, in diesem Lösungsmittel nur schwach dissociiert ist.

3. Dass bei Wasserzusatz zu Jodkaliumlösungen in reinem Phenol, wie nach dem eben Gesagten zu erwarten, der elektrische Widerstand rapide abnahm, etwa der zugefügten Wassermenge proportional. Die Ursache hiervon ist in der Zunahme der Dissociation des Jodkaliums zu suchen, die wahrscheinlich durch eine Verbindung derselben mit dem gelösten Wasser entsteht.

Herrn Professor Nernst bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Anteilnahme bei ihrer Ausführung zu grossem Danke verpflichtet.

Bernsteinsäure- und Phtalsäureanhydrid in ihrem Verhalten gegenüber Wasser.

Von

E. van de Stadt.

(Mit 2 Figuren im Text.)

War diese Arbeit angefangen zur Lösung der Frage, ob Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid in Wasser löslich sind oder mit Wasser zuerst die entsprechende Säure bilden, um sich erst danach zu lösen, bald erweiterte ich meine Untersuchungen über das ganze Gebiet der Mischungen von Anhydrid und Wasser. Wir treffen dabei natürlich bei 50 Molprozenten Wasser und 50 Molprozenten Anhydrid auf die entsprechende Säure. Diese Erweiterung der Untersuchungen war sehr nötig zur Klarstellung mancher Widersprüche in der Litteratur über Bernsteinsäure, Phtalsäure und ihre Anhydride.

Meine Arbeit[1]) teilte ich in vier Abschnitte ein:

I. Schmelzkurve von Bernsteinsäureanhydrid und Wasser.
II. Schmelzkurve von Phtalsäureanhydrid und Wasser.
III. Einige Untersuchungen über die Löslichkeit und Hydratation von Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid.
IV. Resultate.

Abschnitt I.

Zuerst fällt, wenn wir das System von Bernsteinsäureanhydrid und Wasser betrachten, unsere Aufmerksamkeit auf die Löslichkeit von Bernsteinsäure in Wasser, und diese verfolgend bis auf 50 Molprozente beider Stoffe, kommen wir auf den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure.

Die Untersuchungen von Bourgoin[2]), umgerechnet auf Molekelprozente Anhydrid in der wässerigen Lösung, ergaben:

---

[1]) Dissertation Amsterdam, Juni 1901 (holländisch).
[2]) Bull. de la Soc. Chim. de Paris **21**, 110—111.

t	Gewichtsteile $C_4H_6O_4$ in 100 Teilen H_2O	Molprozente H_2O	Molprozente $C_4H_4O_3$
0°	2·88	99·56	0·44
8·5°	4·22	99·36	0·64
14·5°	5·14	99·23	0·77
27°	8·44	98·74	1·26
35·5°	12·29	98·19	1·81
40·5°	15·37	97·76	2·24
48°	20·28	97·09	2·91
78°	60·78	92·18	7·82
100°	120·86	86·53	13·47

Miczynsky[1]) erhielt folgende Zahlen:

0°	2·804	99·58	0·42
10°	4·511	99·32	0·68
20°	6·893	98·97	1·03
30°	10·584	98·44	1·56
40°	16·214	97·64	2·36
50°	24·417	96·53	3·47
60°	35·826	95·07	4·93
70°	51·072	93·26	6·74
80°	70·788	91·12	8·88

Weil die Kurven von Bourgoin und Miczynsky nicht ganz und gar zusammenfallen, bestimmte ich selbst die Löslichkeit in dem Gebiete unter 100° durch Absaugen der gesättigten Lösung mit folgendem Resultat:

0°	2·685	99·58	0·42
24·8°	6·333	98·80	1·20
49·6°	15·789	96·73	3·27

Aus diesen und folgenden Bestimmungen geht hervor, dass die von mir erhaltenen Punkte zwischen 0 und 25° auf der Kurve von Bourgoin und Miczynsky liegen, die bis soweit zusammenfallen. Bei höherer Temperatur findet Miczynsky kleinere Löslichkeit als Bourgoin, während meine Resultate mit denjenigen Bourgoins übereinstimmen. Die Bestimmungen bei höheren Temperaturen fanden auf ganz andere Weise statt.

In einem Röhrchen von 1 cm Durchschnitt und 11 cm Länge, an einer Seite zugeschmolzen und auf ± 6 cm von diesem Ende etwas verengt, wurde nach Trocknen und Wägen etwas Bernsteinsäure gebracht, wieder gewogen, und danach nach Einbringen von etwas Wasser nochmals gewogen. Alsdann wurde das Röhrchen sogleich an der verengten Stelle zugeschmolzen und am oberen Ende unter einem Winkel von

[1]) Monatshefte f. Chemie **7**, 265.

120° noch ein Stückchen Rohr von ± 13 cm angeschmolzen zur leichteren Hantierung bei den Untersuchungen. Das so gefüllte und präparierte Röhrchen stellte ich in ein mit Paraffinöl gefülltes Becherglas. Unter Erwärmung wurde das Bad gerührt mittels eines Wittschen Rührers, getrieben von einem Heissluftmotor. Durch Beobachtung der Temperatur, wobei vollständige Lösung eintrat, und fortwährendes Regulieren des Bades zwischen stets engeren Temperaturgrenzen, so dass zum Schluss die Temperatur innerhalb 5 Minuten nur 0·1° stieg oder sank, findet man bei einiger Übung bei verschiedenen Versuchen keine grössere Abweichung als 0·1°.

Die unten mitgeteilten Zahlen erhielt ich auf diese Weise. Die gebrauchte Bernsteinsäure ist umgerechnet auf Anhydrid.

Die Mischung 74·72 und 25·28°/₀ wurde aus Anhydrid und Wasser dargestellt, und die Thatsache, dass auch der Schmelzpunkt dieser auf der Kurve (Fig. 1) liegt, welche die übrigen Werte darstellt, ist ein Beweis für die spontane Hydratisierung des Anhydrides bei höherer Temperatur, eine Thatsache, welche auch aus den in Abschnitt III mitgeteilten Versuchen hervorgeht.

Bei 50 Molprozenten H_2O und 50 Molprozenten $C_4H_4O_3$ findet man in der Zahlenreihe den Schmelzpunkt von Bernsteinsäure, während die weiteren Mischungen aus Anhydrid und Wasser bereitet wurden.

Temperatur	Molprozente $C_4H_4O_3$	Molprozente H_2O
89·4°	11·29	88·71
98·2°	13·47	86·53
104·8°	15·43	84·57
109·8°	16·53	83·47
112 °	17·64	82·36
115·1°	18·60	81·40
130·8°	23·71	76·29
134·2°	25·28	74·72
159·5°	34·73	65·27
173·1°	39·76	60·24
180·6°	42·40	57·60
182·8°	50·00	50·00
174·4°	59·30	40·70
166·7°	67·28	32·72
153·3°	80·14	19·86
138·6°	89·94	10·06
128 °	94·11	5·89
117 °	96·95	3·05
118·8—119°	100·00	0·00

Fig. 1.

Der Schmelzpunkt der Bernsteinsäure wurde zuerst bestimmt in dem von van Eijk[1]) beschriebenen Apparate, also mit einer ziemlich grossen Menge in einem offenen Rohr mit eingestecktem Thermometer. Hierbei tritt eine wahrnehmbare Zerlegung in Wasser und Anhydrid ein, die Nadeln des letzteren sieht man als Sublimat im oberen Teile des Rohres erscheinen. Wegen der hohen Temperatur kann das H_2O als Dampf entweichen. Hierbei wurde der Schmelzpunkt sehr konstant auf 182·8° gefunden. Um jedoch eine Änderung der Zusammensetzung der schmelzenden Masse durch ungleichmässiges Entweichen der beiden Komponenten gänzlich vorzubeugen, wurde ein zweiter Versuch in einem zugeschmolzenen, mit Thermometer versehenen Rohre gemacht, wobei wieder ein scharfer Schmelzpunkt bei 182·8° gefunden wurde.

Die Reindarstellung des Anhydrids geschah durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Verdampfen des anhängenden Lösungsmittels bei 100° in einem trocknen Luftstrom. Es wurde stets über Schwefelsäure aufbewahrt und seine vollkommene Reinheit durch Titrierung erwiesen.

Bei Beobachtung der Zahlen sehen wir bei 96·95 Molprozenten Anhydrid einen um zwei Grade niedrigeren Schmelzpunkt als bei dem Anhydrid.

Es befindet sich also dort in der Nähe wahrscheinlich ein eutektischer Punkt. Zur weiteren Bestätigung der Anwesenheit eines solchen Punktes wurden die Endpunkte der Erstarrung bei folgenden Mischungen festgestellt.

1. Eine Mischung von Anhydrid und Säure in dem Mischverhältnis von 90 Molprozenten Anhydrid und 10 Molprozenten Wasser.

Die Mischung wurde vollständig geschmolzen und in den Apparat von van Eijk gebracht. Die ersten Krystalle traten bei $\pm$ 140° auf und vermehrten sich bei Abkühlung unter fortwährendem Rühren mit dem Thermometer; jedoch war die Masse bei 115·8° noch grösstenteils flüssig. Bei dieser Temperatur entstand eine reichliche Krystallisation, während die Temperatur auf 116·1° stieg. Bei dieser Temperatur erstarrte alles, während dieselbe sich $\pm$ 13 Minuten konstant 116·1° erwies bei einem Aussenbade von 112°.

2. Eine Mischung von 80 Molprozenten Anhydrid und 20 Molprozenten Wasser. Hierbei entstand bei 155° die erste Krystallisation, welche fortwährend zunahm, während die Temperatur bis auf 115·6° sank. Eine neue Krystallisation, in diesem Augenblick entstanden, erhöhte dieselbe

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 431 (1899).

auf 116°, und diese erhielt sich ± 7 Minuten auf derselben Höhe, während alles fest wurde. Das Bad war 107°.

3. Eine Mischung von ± 70 Molprozenten Anhydrid und ± 30 Molprozenten Wasser.

Um Zerlegung bei der höheren, zur Aufschmelzung nötigen Temperatur vorzubeugen, schmolz ich bei diesem Versuche das Thermometer mit der Mischung in ein Rohr ein. In Paraffinöl erhitzt und vollständig geschmolzen, sank die Temperatur bei Abkühlung auf 159·6°, um alsdann plötzlich auf ± 161·8° zu steigen (Krystallisation der Säure). Darauf trat wieder ein Sinken der Temperatur bis 116·1° ein. Durch die reichliche Krystallisation war der weitere Verlauf nicht genau zu verfolgen, aber während vor 116·1° und nach 115·8° die Temperatur jede halbe Minute ± 0·4° sank, war für dieses Intervall ± 3 Minuten nötig. Die Vermutung liegt also nahe, dass auch hier derselbe Erstarrungspunkt gefunden wurde.

Auch die Krystallisationserscheinungen unter dem Mikroskope bestätigen die Voraussetzung eines eutektischen Punktes, da in einer Mischung von Säure und Anhydrid, nachdem die Krystalle der Säure sich durch das ganze Feld ausgebreitet hatten, die dazwischen übrig gebliebene Flüssigkeit in einem bestimmten Moment durch eine neue Krystallisation, die sich ganz gut von der vorigen unterscheiden liess, vollständig erstarrte.

Wir finden also bei 70, 80 und 90 Molprozenten Anhydrid stets einen deutlich ausgesprochenen eutektischen Punkt bei 116·1°, der nach der Kurve *BC* einem Gehalt von etwas mehr als 97 % Anhydrid entspricht.

Unsicherheit bleibt nur über die beiden Krystallarten. Diese können entweder reine Säure und reines Anhydrid sein oder zwei Arten Mischkrystalle beider, deren Zusammensetzung zur rechten und linken Seite des Punktes *C* liegen würde. Einerseits wäre es also doch fast reines Anhydrid, andererseits sollte die Mischung wenigstens nicht mehr wie 70 Molprozente derselben enthalten, weil diese Mischung noch denselben Minimumerstarrungspunkt zeigt. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass die beiden festen Phasen Säure und Anhydrid sind. Bancroft[1]) hat aus Versuchen von Ramsay und Young[2]) über die Dampfspannung der Säure auf Mischkrystalle geschlossen. Auf diesen Punkt gehen wir im vierten Abschnitt ein.

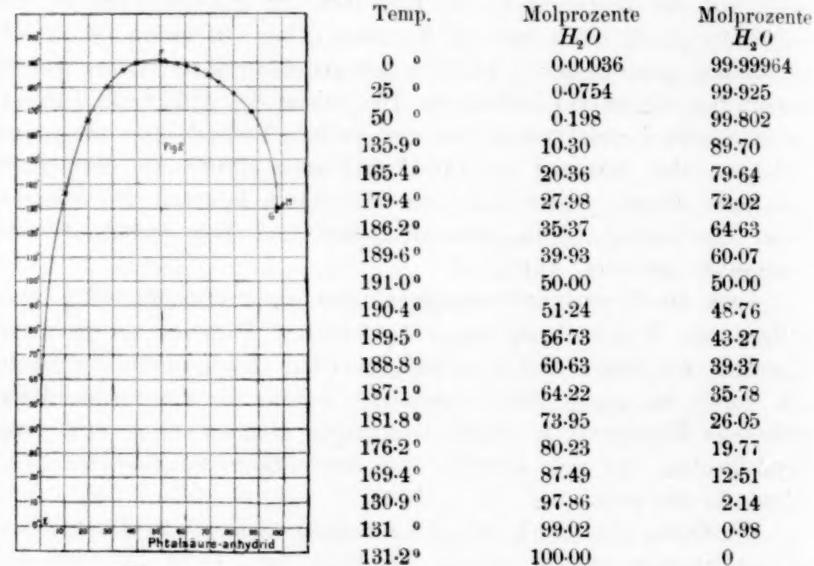
---

[1]) Journ. Phys. Chem. 1899, 93.
[2]) Phil. Trans. 117, 1. 103.

Abschnitt II.

Ich verfolgte meine Untersuchungen mit Phtalsäure. Bekannt war die Löslichkeit auf 100 Teile Wasser bei 14° und 99°, als 0·54 und 18 Teile Phtalsäure.

Bei meinen Untersuchungen erhielt ich die folgenden Resultate (graphisch dargestellt in Fig. 2).



Temp.	Molprozente H_2O	Molprozente H_2O
0 °	0·00036	99·99964
25 °	0·0754	99·925
50 °	0·198	99·802
135·9°	10·30	89·70
165·4°	20·36	79·64
179·4°	27·98	72·02
186·2°	35·37	64·63
189·6°	39·93	60·07
191·0°	50·00	50·00
190·4°	51·24	48·76
189·5°	56·73	43·27
188·8°	60·63	39·37
187·1°	64·22	35·78
181·8°	73·95	26·05
176·2°	80·23	19·77
169·4°	87·49	12·51
130·9°	97·86	2·14
131 °	99·02	0·98
131·2°	100·00	0

Fig. 2.

Die ersten drei Bestimmungen geschahen mittels Absaugens einer gesättigten Lösung bei der entsprechenden Temperatur, während ich die weiteren Resultate erhielt nach der im ersten Abschnitte beschriebenen Methode. Auch den Schmelzpunkt der Phtalsäure bestimmte ich im zugeschmolzenen Röhrchen und fand 191°.

Bancroft[1]) nun hat in einer ausführlichen Abhandlung den Einfluss der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung auf den Schmelzpunkt nachgespürt. Dabei benutzte er Phtalsäure und Mischungen von Phtalsäure und reinem Anhydrid und meinte, dabei konstatieren zu können, dass bei langsamer Steigerung der Temperatur ein weit niedrigerer Punkt gefunden ward als bei rascherer. Daraus konkludierte er, dass die Verbindung von Wasser und Anhydrid bei Kühlung sehr langsam stattfindet, welche Voraussetzung sich durch meine weiteren Untersuchungen nicht bestätigt findet (Abschnitt III).

[1]) Journ. Phys. Chem. 1899, 72.

Bei Wiederholung seiner Experimente fand ich bei langsamer Erhitzung niemals einen scharfen Schmelzpunkt bei 184°. Am Ende der Versuche war aber stets die Phtalsäure braun gefärbt, was also auf Zersetzung hinweist.

Zur näheren Betrachtung dieser Frage wurde ein Thermometer mit Phtalsäure in ein Röhrchen eingeschmolzen. Beim Eintauchen in ein Bad schmolz anfangs die Masse bei 191°. Beim Abkühlen trat immer Überschmelzung ein, und stieg die Temperatur bei der Krystallisation um einen Betrag, der von der Unterkühlung abhängig war.

Auch prüfte ich Bancrofts Behauptung, als sei durch Erhitzung während einiger Zeit, z. B. auf 190°, ein scharfer Schmelzpunkt von 184° zu erzeugen. Trotz Erhitzung während einer Stunde auf 218° stellte sich ein solches nicht ein.

Nach jedem Experimente wurde aber die Masse dunkler, und immer entstand bei anfangender, erneuter Schmelzung zuerst eine braune Flüssigkeit, während die weissen Krystalle der Phtalsäure erst später schmolzen.

Auch das Anhydrid, das ich durch Destillation reinigte, wird bei langer Erhitzung einigermassen zersetzt, wie aus meinen Untersuchungen hervorging. Ich bestimmte davon den Schmelzpunkt, da es leicht Wasser anzieht, im zugeschmolzenen Röhrchen mit eingeschlossenem Thermometer und fand auf diese Weise 131·2°.

Aus dieser Bestimmung ging weiter hervor, dass das Anhydrid eine sehr kleine Krystallisationsgeschwindigkeit besitzt[1]), so dass die Temperatur bei etwas schneller Abkühlung bis 110° sinken konnte, bevor alles fest geworden war, während die Erstarrung in einem Bade von 126° ungefähr 10 Minuten dauerte.

Brown fand, wie Bancroft in seiner mehrmals citierten Abhandlung mitteilt, die folgenden Resultate, welche ich zur besseren Übersicht umrechnete:

Höchster Schmelzpunkt	Niedrigster Schmelzpunkt	Molprozente $C_8H_4O_3$	Molprozente H_2O
198°	184°	50	50
190°	182°	60·02	39·98
173°	156°	91·2	8·8
142°	135°	98·04	1·96
136°	130°	99·18	0·82
128°		100·00	0

[1]) Tammann rechnet es unter die Stoffe mit grosser Krystallisationsgeschwindigkeit.

Die beiden Schmelzkurven, von Bancroft durch rasche und langsame Erhitzung der Masse gefunden, fallen also unter- und oberhalb der meinigen. Weiter geht aus meinen Untersuchungen hervor, dass, auch wenn zwei solche Kurven bestanden, meine Resultate doch mit der stabilen Kurve zusammenfallen müssten, weil bei meinen Experimenten stets starkes Rühren stattfand, und die Resultate nur um 0·1° untereinander abwichen. Ich bin darum eher geneigt, seine abweichenden Resultate den abnormalen Umständen zuzuschreiben, worin Stoffe in einer Kapillare sich befinden, und auch darauf hinzuführen, dass das Thermometer nicht in der Substanz sich befand und also bei schnellem Steigen keine Garantie bot, dass die Masse dieselbe Temperatur hatte.

Aus meinen beiden letzten Bestimmungen folgt weiter, dass zwischen 97·86 und 99·02 Molprozenten des Anhydrids ein Minimum sein soll, ein eutektischer Punkt. Bancroft[1]) sagt aber:

„The most striking feature about these results is that the plotted curves end at the melting point of phtalic anhydrid and not at an eutectic point. The only possible interpretation of this is that phtalic anhydride and phtalic acid cristallize together to form a series of solid solutions. It will be shown later in this paper that this hypothesis enables us to explain some experimental results obtained by Ramsay and Young that would otherwise be quite unintelligible."

Wo also ein so schroffer Unterschied zwischen seinen Resultaten und den meinigen besteht, war es nötig, die Sachlage weiter zu bestätigen. Eine Mischung von 95 Molprozenten Anhydrid und 5 Molprozenten Wasser wurde dazu in einem offenen Röhrchen erhitzt und der Enderstarrungspunkt bestimmt. Während schon viele Krystalle anwesend waren, blieb doch, trotz fortwährendem Rühren, eine grosse Menge Flüssigkeit zurück, bis erst bei 129·8° eine zweite Krystallisation auftrat, wodurch die Temperatur $\pm$ 8 Min. zwischen 129·8 und 129·6° konstant blieb.

Auch eine Mischung von 90 Molprozenten Anhydrid und 10 Molprozenten Wasser ergab als Resultat einen solchen Punkt bei 129·7°, welcher sich auch bei einer Mischung von 70 und 30 Molprozenten noch sehr deutlich zeigte. Wir sehen also zwei scharf unterschiedene Krystallisationen auftreten. Die ersten Krystalle können mit der restierenden Flüssigkeit geschüttelt werden, ohne weitere Krystallisation hervorzurufen: sie sind also Phtalsäure, die gelöst war in geschmolzenem An-

[1]) Journ. Phys. Chem. 1899, 72.

hydrid. Auch Beobachtung unter dem Mikroskop führte zu demselben Resultat, ebenso wie wir oben bei der Bernsteinsäure sahen.

Hierdurch ist also genügend festgestellt, dass Bancrofts Voraussetzung, dass bei Phtalsäure und seinem Anhydrid eine kontinuierliche Reihe Mischkrystalle auftreten, nicht der Wahrheit gemäss ist, und hat sich deutlich ergeben, dass bei dieser Kombination von Anhydrid und Wasser ein eutektischer Punkt entsteht, zwar dicht in der Nähe der Anhydridaxe, aber doch deutlich bestimmbar.

Abschnitt III.

In Verbindung mit den vorigen Versuchen fand ich es nötig, meine früheren Untersuchungen [1]) über die Frage, ob Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid als solche in Wasser löslich sind, weiter zu verfolgen. Diese meine Untersuchungen bewiesen unwiderleglich die Löslichkeit derselben bis 50° und konstatierten weiter eine langsame Umsetzung in die Säure bei niedriger, aber weit schneller bei höherer Temperatur. Jedenfalls aber fand bei Temperaturen nahe dem Kochpunkte von Wasser ein spontaner Übergang statt.

Zur Bestätigung meiner Voraussetzung folgen hier einige meiner Resultate.

Bei 0° wurde das Anhydrid mit Wasser geschüttelt und mehrere Male eine Probe im Thermostat filtriert und danach titriert, wobei jedesmal die Zeit notiert wurde. Tabelle 1 (Bernsteinsäureanhydrid).

Zeit nach dem Einbringen des Anhydrids	Teile Anhydrid auf 100 Teile wässeriger Lösung
1/4 Stunde	2·9165
1/2 „	2·9515
3/4 „	2·9878
1 „	3·1992
1 1/4 „	3·3527
1 3/4 „	3·6081
2 1/4 „	4·1646
2 3/4 „	3·7174
3 1/4 „	3·5338
4 1/4 „	3·0165
4 3/4 „	2·9133

Bei einem zweiten Versuch, wobei mehr Anhydridüberschuss genommen wurde, fing die Probenahme nach 4 3/4 Stunden an.

---

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 250 (1899).

Zeit nach dem Einbringen des Anhydrids	Teile Anhydrid auf 100 Teile wässeriger Lösung
$4^3/_4$ Stunden	3·3542
5 „	3·1005
$23^1/_4$ „	2·6385
$24^1/_4$ „	2·6065
$27^3/_4$ „	2·5062
$28^3/_4$ „	2·5026
$47^1/_4$ „	2·4402
$48^1/_4$ „	2·4257
$51^1/_4$ „	2·4224
$52^1/_4$ „	2·4212

Bei Einbringen kleinerer Mengen Anhydrid erhielt ich nach 18 Stunden eine Löslichkeit von 2·3704, während die Löslichkeit der Säure 2·2922 Teilen Anhydrid entspricht. Wir nähern uns hier also einem Minimumpunkte, welcher der Löslichkeit der Säure entspricht, bei dieser Temperatur nur sehr langsam. Ein weit schnellerer Verlauf war bei höheren Temperaturen zu erwarten.

Um Zeit zu ersparen, brachte ich das Anhydrid sofort in eine im Thermostat bereitete und filtrierte gesättigte Lösung der Säure.

Temp. 24·8°.

Löslichkeit der Bernsteinsäure: 6·333 Teile Anhydrid auf 100 Teile Lösung.

Zeit nach dem Einbringen des Anhydrids	Totalmenge des Anhydrids auf 100 Teile Lösung	Freies Anhydrid auf 100 Teile Lösung
6 Minuten	7·5277	1·1947
11 „	7·9706	1·6376
16 „	7·3300	0·9980
21 „	6·8740	0·5410
31 „	6·5050	0·1720
91 „	6·3375	0·0045
151 „	6·3320	0·0

Temp. 49·6°.

Löslichkeit der Bernsteinsäure: 15·789 Teile des Anhydrids auf 100 Teile Lösung.

1 Minute	16·833	1·044
5 Minuten	16·534	0·745
10 „	16·130	0·341
60 „	15·790	0·0

Wir finden also bei 50° beinahe spontane Hydratisierung.

Auch beim Phtalsäureanhydrid erhielt ich derartige Auskünfte.

Temp. 0°.

Löslichkeit der Phtalsäure: 0·2722 Teile Anhydrid auf 100 Teile Lösung.

Zeit nach dem Einbringen des Anhydrids	Totalmenge des Anhydrids auf 100 Teile Lösung
4 Stunden	0·1559
5 „	0·2057

Zeit nach dem Einbringen des Anhydrids	Totalmenge des Anhydrids auf 100 Teile Lösung
9¼ Stunden	0·3576
10¼ „	0·4324

Eine neue Untersuchung bei 0° mit einer Mischung von Anhydrid und Säure ergab nach:

6 Stunden	0·3249
20¼ „	0·3266
24 „	0·3283
26 „	0·3235
46 „	0·3125
50 „	0·3116

Wir finden also auch hier zuerst ein Maximum, danach ein Sinken der Löslichkeit bis auf die der Säure.

Noch deutlicher erweist sich dies bei höheren Temperaturen:

Temp. 24·8°.

Löslichkeit der Phtalsäure: 0·6167 Teile Anhydrid auf 100 Teile Lösung.

Zeit nach dem Einbringen des Anhydrids	Gesamtmenge des Anhydrids auf 100 Teile Lösung	Gelöste Menge freies Anhydrid auf 100 Teile Lösung
12 Minuten	0·7396	0·1229
22 „	0·7812	0·1645
27 „	0·8174	0·2007
32 „	0·8242	0·2075
47 „	0·8907	0·2740
52 „	0·8648	0·2581
112 „	0·6235	0·0068
142 „	0·6169	0·0
172 „	0·6168	0·0

Temp. 50·1°.

Löslichkeit der Phtalsäure: 1·6035 Teile Anhydrid auf 100 Teile Lösung.

2 Minuten	2·003	0·3995
7 „	2·211	0·6075
12 „	1·781	0·1775
22 „	1·634	0·0305
52 „	1·604	0·0

Wir finden also auch beim Phtalsäureanhydrid deutlich eine Löslichkeit als solches, gefolgt von einer Hydratisierung, welche bei 0° noch sehr langsam, bei 50° bereits sehr rasch erfolgt. Es weicht in dieser Hinsicht nicht nennenswert vom Bernsteinsäureanhydrid ab. Bancroft kommt zu ganz anderen Resultaten, indem er sagt:

„An experiment was made by Mr. Brown to determine whether phtalic anhydrid dissolves as such in water at ordinary temperatures. The reason for supposing that this might be possible is that metaphos-

phoric acid dissolves as such in water and then slowly takes up water, forming orthophosphoric acid. It was found however, that the titre of the solutions did not vary with the time so that there is either no dissociation in dilute aqueous solutions or the equilibrium is reached with great rapidity."

Die beschriebenen Versuche scheinen mir seine Meinung vollkommen zu widerlegen. Hiermit stimmt auch überein, dass bei ein Paar Versuchen bei Temperaturen oberhalb 100° die Sättigungsgrenze einer aus Anhydrid und Wasser bereiteten Lösung vollkommen mit derjenigen der Säure übereinstimmte. Es tritt also, wie zu erwarten, über 100° die Hydratisierung des festen Anhydrids und ein eventuelles Gleichgewicht in der Lösung äusserst rasch ein.

Damit stimmt nun weiter, dass wir auch im Schmelzpunkt der reinen Säure keinen Unterschied bei langsamer oder rascher Erhitzung haben finden können.

Ein solcher Unterschied ist also nur bei Körpern mit geringerer Geschwindigkeit der Hydratisierung und Dehydratisierung in der flüssigen Phase möglich.

Abschnitt IV.

Wir wollen jetzt versuchen, die erhaltenen Resultate zusammenzufassen.

Zuerst fragen wir nach dem Benehmen der Mischungen bei sehr kleinen Konzentrationen. Die Löslichkeitskurven der beiden Säuren kommen bei der gewöhnlichen Temperatur sehr nahe an die Wasseraxe. Bei 0° ist bereits die Löslichkeit beider äusserst gering, und die kryohydratische Temperatur, wo neben gesättigter Lösung der Säure auch Eis bestehen kann, wird also sehr wenig unterhalb 0° erreicht werden.

Hier haben wir den einen Endpunkt der Löslichkeitskurve der Säure. Den anderen Endpunkt finden wir in dem eutektischen Punkte, wo Säure und Anhydrid zusammen neben einer flüssigen Mischung bestehen können. Sowohl die Eiskurve, die von 0° bis an den kryohydratischen Punkt laufen wird, als die Anhydridkurve sind äusserst klein. Die Löslichkeits- oder Schmelzkurve der Säure nimmt also beinahe das ganze Konzentrationsgebiet ein. Solche Fälle finden sich im allgemeinen vor, wenn die Verbindung der beiden zusammenstellenden Bestandteile einen um viel höheren Schmelzpunkt hat als diese beiden. Bis heute aber sind noch sehr wenige solcher Beispiele bekannt. Adriani[1]) fand deren einzelne bei racemischen Verbindungen optischer Antipoden.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 453 (1900).

Betrachten wir weiter den Verlauf der Kurve in der Nähe des Schmelzpunktes. In beiden Fällen erscheint sie abgerundet, in sehr starkem Masse bei Phtalsäure. Was diese Abrundung bedeutet, ist von Lorenz[1]) und van der Waals[2]) durch theoretische Schlüsse aus den Untersuchungen Bakhuis Roozebooms und Stortenbekers hervorgebracht. Es soll ein Beweis sein, dass bei dem Übergang in den Flüssigkeitszustand der Stoff in seine zusammenstellenden Teile zerfällt, hier also in Wasser und Anhydrid. In solchem Falle benehmen sich Wasser und Anhydrid nicht als dem Systeme fremde Stoffe, deren Zusatz den Schmelzpunkt der Säure nach den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung erniedrigt, aber erfolgt bei Zusatz dieser beiden Stoffe nur eine allmähliche Änderung in der Molekularzusammensetzung der Flüssigkeit, welche beim Schmelzen entsteht. Statt zweier Schmelzpunktskurven, welche bei dem Schmelzpunkte unter einem scharfen Winkel zusammentreffen, tritt eine kontinuierliche Kurve auf. Bis heute waren solche Fälle nur gefunden bei Verbindungen, welche von dem einseitigen Standpunkte der Valenztheorie betrachtet als sogenannte Molekularverbindungen aufgefasst waren; hier haben wir jedoch zwei Beispiele, wo die Verbindungen bis heute ohne Widerspruch zu den atomistischen gerechnet werden. Es folgt hiernach, dass in Betreff der Gesetze, welche aus der Phasenlehre folgen, auch diese Unterscheidung sich wertlos zeigt, weil beide Typen von Verbindungen sich ganz analog benehmen.

Aus der Thatsache, dass die Abrundung der Kurve in der Nähe des Schmelzpunktes bei Phtalsäure am grössten ist, folgt also, dass die Dissociation der geschmolzenen Säure hier auch grösser ist als bei Bernsteinsäure.

Über die Grösse der Dissociation beider Säuren im geschmolzenen Zustande fehlen aber genaue Angaben, ja selbst bis auf heute Methoden zur Bestimmung, weil die Lösungen zu konzentriert sind für Schlüsse aus den Gesetzen der verdünnten Lösungen.

Doch wird, sei es auch nur zur Orientierung, eine Untersuchung z. B. der Leitungsfähigkeit der Lösungen allerlei Konzentrationen zu empfehlen sein.

Bei den racemischen Verbindungen fand Adriani vollkommene Symmetrie der Schmelzkurve, beiderseits des Schmelzpunktes, zum Beweise, dass der Einfluss von Überschuss der beiden Komponenten auf die Erniedrigung des Schmelzpunktes vollkommen gleichwertig war. Hier ist das weder bei Bernsteinsäure, noch bei Phtalsäure der Fall.

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 494 (1892). [2]) Verslag Kon. Acad. 1897, 385.

Also ist der Einfluss vom Überschuss beider Bestandteile auf die Dissociation der Säure der Grösse nach ungleich, was entweder erklärt werden kann aus der Ungleichheit in der Grösse der Abweichung vom Gesetze der Massenwirkung, je nachdem Wasser oder Anhydrid im Überschuss zugesetzt wird, oder aus der ungleichen Grösse der Molekeln des Wassers und des Anhydrids in geschmolzenen Mischungen, so dass bei der Dissociation nicht eine gleiche Anzahl Molekeln von beiden entsteht.

Wichtig würde auch eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen flüssigen Mischungen und ihren gesättigten Dämpfen sein. Wahrscheinlich würde zuerst daraus hervorkommen, dass im Dampfzustande die Dissociation der Säure vollkommen ist, aber daneben würde noch die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf mehr oder weniger bei den verschiedenen Konzentrationen voneinander abweichen können. Hierdurch würde einigermassen ein Urteil über den Grad der Dissociation in den Flüssigkeiten ermöglicht werden.

Bis heute wurde die starke Dissociation der Phtalsäure hauptsächlich aus der Thatsache abgeleitet, dass es unmöglich ist, den Schmelzpunkt der Säure im offenen Rohre zu bestimmen, weil sich dabei mehr und mehr Anhydrid bildet. Ungerechter Weise jedoch, denn der Unterschied, z. B. mit Bernsteinsäure, findet ohne weiteres seine Erklärung durch die Thatsache, dass die Dampfspannung der Phtalsäure in der Nähe seines Schmelzpunktes viel grösser ist als bei Bernsteinsäure und sehr nahe an einer Atmosphäre liegt.

Weil der Unterschied in Flüchtigkeit zwischen beiden Anhydriden und Wasser ungefähr gleich gross ist, wird der Verlust an Wasser bei der Phtalsäure mit seiner grösseren Dampfspannung auch am grössten sein, ohne dass darum die Dissociation im flüssigen Zustande grösser zu sein braucht.

Alle Unterschiede in Schmelzpunkten der reinen Säure, sowie seiner Mischungen mit Überschuss des Anhydrids durch Bancroft scheinbar konstatiert, können also ohne weiteres auf Rechnung ungleichen Wasserverlustes bei den verschiedenen Experimenten zurückgeführt werden, eventuell verbunden mit grösseren Abweichungen der Temperatur von Erwärmungsbad und Substanz.

Die mitgeteilten Resultate haben die Voraussetzung Bancrofts, als sollte bei Phtalsäure die Dissociation der geschmolzenen Säure mit solcher geringen Geschwindigkeit sich vollziehen, dass dadurch die Schmelzpunkte der Säure, sowie seiner Mischungen mit Überschuss von Anhydrid oder Wasser, abhängig sind von der zur Erwärmung ver-

brauchten Zeit, keine Stütze verleiht. Im Gegenteil beweisen meine Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Anhydrid und Lösung, dass schon bei ziemlich niedriger Temperatur (50°) der definitive Zustand in den flüssigen Mischungen sehr rasch eintritt.

Eine andere sehr wichtige Frage ist aber, ob der Schmelzpunkt dissociabler Stoffe zu erhöhen ist, wenn dem Auftreten teilweise dissociierter Flüssigkeit durch Erhitzung im Vakuum vorgebeugt wird.

Als alleinstehendes Beispiel, wo ein Unterschied im Schmelzpunkte mit Sicherheit konstatiert scheint, je nachdem die Zersetzungsprodukte wohl oder nicht anwesend waren, findet sich Chloralhydrat, dessen Schmelzpunkt nach Ramsay und Young[1]) desto höher gefunden wurde, je schneller der Dampf weggeführt wurde.

Wolf[2]) kam auf diese Weise bis zu einer Erhöhung von 50 bis auf 72°. Aber auch bei diesem Stoffe wurde konstatiert, dass sobald Schmelzung eintrat, der Schmelzpunkt sich bis auf den normalen Punkt erniedrigte, zum Beweise, dass das definitive Gleichgewicht in der Flüssigkeit sich rasch einstellt.

Bei Bernsteinsäure gelang es Ramsay und Young nicht, durch Luftverdünnung die Temperatur des gewöhnlichen Schmelzpunktes zu erhöhen. Bei Phtalsäure ist die Deutung ihrer Resultate ungewiss.

Zum Schlusse will ich die Aufmerksamkeit noch lenken auf die Dampfspannung der Säure im festen Zustande. Darüber haben Ramsay und Young Messungen verrichtet, welche bei Phtalsäure nichts Ausserordentliches ergaben, aber bei Bernsteinsäure zu dem unerwarteten Resultate führten, dass die Dampfspannung je grösser wurde, je mehr Säure sie in den Dampfraum brachten. Sie heben dabei die Möglichkeit des Auftretens eines intermediären Anhydrids hervor. Weil ich hierfür keinerlei Andeutung in den Schmelzkurven finde, achte ich diese Hypothese wenig wahrscheinlich.

Plausibler wäre die Hypothese Bancrofts, welche annimmt, dass zwischen Bernsteinsäure und seinem Anhydrid Mischkrystalle möglich sind. Daraus würde alsdann folgen, dass, sobald aus dem Dampfe der Säure das Anhydrid sich absetzt, dieses Mischkrystalle erzeugt, deren Gehalt an Säure, und deren Dampfdruck desto grösser sein würde, je grössere Mengen der Säure im Dampfraume anwesend waren.

Diese Hypothese hat den Schein der Zulässigkeit, findet aber keine Stütze in den mitgeteilten Schmelzversuchen, nach welchen höchstens von einer kleinen Reihe Mischkrystalle die Rede sein kann (50—70%

---

[1]) Phil. Trans. **177**, I, 77. [2]) Journ. Phys. Chem. 1900, 21.

Anhydrid) und daher die Dampfspannung sich nicht fortwährend ändern könnte. Dagegen sollte, wenn Bernsteinsäure und sein Anhydrid nebeneinander als zwei verschiedene Phasen bestehen können, zu erwarten sein, dass der Dampfdruck konstant wird, sobald auch nur die geringste Spur von Anhydrid sich im festen Zustand abgesetzt hatte.

Unbegreiflich ist aber die Thatsache, dass Phtalsäure in den Versuchen von Ramsay und Young wohl eine bestimmte Dampfspannung zeigte, trotz der grösseren Dissociation seines Dampfes.

Mir scheint also erst eine ausgedehntere Untersuchung über die Dampfdrucke der ganzen Mischungsreihe von Säure und Anhydrid in flüssigem und festem Zustande nötig zu sein, um in die übrig gebliebenen Fragen Licht zu bringen.

Viele andere organische Säuren, welche feste Anhydride geben, wie Maleïnsäure, Glykolsäure, Pyroweinsäure, Benzoësäure, sind für derartige Untersuchungen benutzbar.

Resultate.

1. Es wurden die Schmelzpunkte der ganzen Reihe der aus Bernsteinsäure- oder Phtalsäureanhydrid und Wasser darstellbaren Mischungen bestimmt. Daraus ergiebt sich, dass keine anderen festen chemischen Verbindungen als die bekannten Säuren existieren.

2. Die Schmelzkurven dieser Säuren nehmen beinahe das ganze Konzentrationsgebiet ein, indem einerseits ihre Löslichkeit in Wasser bei 0° und andererseits in Anhydrid bei seinem Schmelzpunkt fast Null ist.

3. Es besteht jedoch eine kleine Kurve für das Anhydrid, die in einem eutektischen Punkte an die Kurve der Säure anschliesst. Daher giebt es keine kontinuierliche Reihe Mischkrystalle zwischen Säure und Anhydrid, die man zur Erklärung der Dampfdruckverhältnisse bei der Dissociation der festen Bernsteinsäure hat benutzen wollen.

4. Die Anhydride gehen bei niedriger Temperatur anfangs als solche in Lösung in Wasser und hydratisieren sich in und neben der Lösung nur langsam. Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Hydratisierung zu, so dass oberhalb 100° das Gleichgewicht fast momentan ist.

5. In der Nähe der Schmelzpunkte der Säuren ist jedoch die Lösung teilweise dissociiert, wie sich aus der flachen Gestalt der Schmelzkurven um den Schmelzpunkt ergiebt. Daher sind die Schmelzpunkte der Säuren nur im verschlossenen Gefäss gut bestimmbar.

6. Wegen der raschen Einstellung des Gleichgewichts in der flüssigen Phase zwischen Wasser, Anhydrid und Säure giebt es keinen Unterschied im Schmelzpunkte der Säuren oder ihrer Mischungen mit Anhydrid zwischen den Versuchsergebnissen bei langsamer und rascher Erhitzung, wenn Konzentrationsänderungen durch Entweichen des Wasserdampfes vorgebeugt werden.

Die Bearbeitung dieser Publikation fand im Universitätslaboratorium mit der geschätzten Hilfe des Prof. Bakhuis Roozeboom statt.

Amsterdam, Juni 1902.

Referate.

75. Katalytische Reaktionen von Otto Ruff. I. Aluminiumchlorid (Ber. **34**, 1749—1758. 1901). Aluminiumchlorid spielt in einer ganzen Reihe von Fällen die Rolle eines Chlorüberträgers, was an die Beteiligung desselben bei der Friedel-Craftsschen Reaktion erinnert. So giebt Sulfurylchlorid mit entsprechenden Mengen von Schwefel: Schwefeldioxyd und Schwefelchlorid, resp. Schwefeldichlorid. Entsprechend geht auch Schwefelchlorid mit Sulfurylchlorid unter Abgabe von Schwefeldioxyd in Dichlorid über. Sulfide (Zinnober, Antimontri- und -pentasulfid) werden von Sulfurylchlorid unter Bildung der entsprechenden Chloride und von Schwefeldichlorid gelöst. Eine Lösung von Jod in Sulfurylchlorid giebt bei Zusatz von Aluminiumchlorid Jodtrichlorid und Schwefeldioxyd. Thionylchlorid reagiert nicht mit Schwefel, auch nicht nach Zusatz von Aluminiumchlorid, dagegen wird die Reaktion von Thionylchlorid mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd und Schwefel katalysiert. Weitere Beispiele dieser Wirkung sind die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Schwefel, Arsentrichlorid und Schwefelwasserstoff, ferner zwischen Antimontrichlorid und Phosphor. Der Verf. erörtert dann die Frage, wiefern die Bethätigung des Aluminiumchlorids als Chlorüberträger mit der Bildung von Aluminiumdoppelchloriden zusammenhängt, und zwar bei den Umsetzungen von Sulfurylchlorid und Schwefel mit der einer unbeständigen Verbindung von der Zusammensetzung $AlCl_3 . SCl_4$. (Letztere entsteht z. B. auch, wenn zu einer Lösung von Aluminiumchlorid in Sulfurylchlorid tropfenweise Schwefeldichlorid gegeben wird.) Hinsichtlich der obigen Frage zieht Verf. den berechtigten Schluss, dass das Auftreten der Doppelverbindung allein kein ausreichendes Kriterium für die Erklärung der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorids ist. Dagegen glaubt der Verf. die geschilderten Verhältnisse mit einer Beförderung der Dissociation der reagierenden Stoffe durch Aluminiumchlorid in Zusammenhang bringen zu können. Von dem Einflusse des Aluminiumchlorids auf die Dissociation der verschiedenen Chloride handelt die II. Abhandlung über den Zerfall der Chlorsulfonsäure in Sulfurylchlorid und Schwefelsäure (Ber. **34**, 3509—3515. 1901). Die hier mitgeteilten Beobachtungen bestehen darin, dass beim Erhitzen von Chlorsulfonsäure mit verschiedenen Metallsalzen (1%) an einem auf 80° gehaltenen Rückflusskühler in gleichen Zeiträumen sehr verschiedene Mengen von Sulfurylchlorid nach dem Schema:

$$2\,SO_3HCl = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$$

entstehen. Am wirksamsten sind Quecksilbersalze und Quecksilber, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $BiCl_3$, $PtCl_4$, UO_2Cl_2 und $AuCl_3$; weniger wirksam sind: $CuSO_4$, $WoCl_3$, $PbCl_2$, $CoSO_4$ und $MgCl_2$; unwirksam sind: $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $NaCl$ und K_2SO_4. Die „theoretischen" Erwägungen des Verf. können hier nicht näher erwähnt werden, wie überhaupt die Besprechung der Abhandlung an dieser Stelle weniger mit Rücksicht auf die durch dieselbe gewonnene Förderung der wissenschaftlichen Erkenntnis als zum Zwecke des Hinweises auf einige erhebliche Irr-

tümer erfolgt, die bisher noch nicht berichtigt worden sind. Der Verf. ist z. B. der Ansicht, „mit möglichster Annäherung den Beweis" erbracht zu haben, dass einer Herabsetzung der Bildungstemperatur des Sulfurylchlorids durch Katalysatoren eine Erniedrigung der Dissociationstemperatur der Chlorsulfonsäure entspricht.

Der Referent betont demgegenüber, dass die Erniedrigung der Dissociationstemperatur durch Katalysatoren dem zweiten Hauptsatze widerspricht. Ausserdem wäre der Beweis nur durch Messung des Dissociationsdruckes erbracht. Wenn der Verf. gesagt hätte, dass die Gegenwart des Katalysators auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion eine gleichsinnige Wirkung hat, wie die Vermehrung der aktiven Menge der reagierenden Stoffe, so würde gegen diesen Befund kein Einwand zu erheben sein. Denn es wäre nicht falsch, die Wirkung eines Katalysators so zu „definieren".

Die Bedeutung des weiteren Ergebnisses, dass „der Katalysator auch das Gleichgewicht verschiebt", scheint dem Verf. nicht bekannt zu sein. Es sei aus diesem Grunde auf die diesbezügliche Litteratur (Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. S. 519 und van't Hoff, Vorlesungen I, S. 211) verwiesen. Des weiteren soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass die auf diesen Punkt gerichteten Versuche unsachgemäss ausgeführt worden sind. Der Verf. ermittelte nämlich die Zusammensetzung des mit, resp. ohne Katalysator erhitzten Gemisches durch fraktionierte Destillation; da dabei aber ziemlich sicher ein weiterer Fortschritt der Reaktion stattgefunden hat, so dürfte der bisher noch immer gültig befundene Satz durch diese Versuche nicht als widerlegt zu erachten sein. Eher wäre wohl daran zu denken, dass der Katalysator an dem Vorgange beteiligt ist, so dass er den Energieinhalt des Systems mit bestimmt und demgemäss in die Gleichgewichtskonstante einzubeziehen wäre. *W. Böttger.*

---

76. Über die Isomorphie der selen- und tellursauren Salze von James F. Norris und William A. Kingman (Amer. Chem. Journ. **26**, 318—324. 1901). Die Verff. stellten die neutralen und sauren selen- und tellursauren Salze des Rubidiums und Cäsiums dar in der Hoffnung, entsprechende Salze der beiden Säuren zu finden, welche mit derselben Zahl von Wassermolekülen krystallisieren; es gelang ihnen jedoch nicht, solche Salze zu finden. Ausserdem stellten sie durch Krystallisationsversuche fest, dass die sauren Rubidiumsalze der beiden Säuren keine Mischkrystalle zu bilden vermögen. *A. A. Noyes.*

---

77. Über das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. III. Die Löslichkeit der Alaune als Funktion zweier Veränderlichen von James Locke (Amer. Chem. Journ. **26**, 332—345. 1901). Vermittelst einer graphischen Darstellung der von ihm früher mitgeteilten Resultate (**40**, 110) über die Löslichkeit von sechzehn Alaunen, die als einwertiges Metall Cäsium, Rubidium, Thallium oder Ammonium, als dreiwertiges Aluminium, Vanadium, Chrom oder Eisen enthalten, kommt der Verf. zum Schluss, dass das Verhältnis der Löslichkeitsdifferenzen bei zwei Paaren von Alaunen:

$$\frac{S(M_1^{III} M_1^{I}) - S(M_1^{III} M_2^{I})}{S(M_2^{III} M_1^{I}) - S(M_2^{III} M_2^{I})}$$

eine Konstante ist, welches auch die Natur der beiden einwertigen Metalle M_1^I und M_2^I sein mag, solange nur die beiden dreiwertigen Metalle M_1^{III} und M_2^{III} dieselben bleiben. Diese Verhältnisse sind daher nur von der Natur der dreiwertigen Metalle abhängig: mittels geometrischer Betrachtungen leitet darauf der Verf. einen komplizierten Ausdruck für die Löslichkeit der sechszehn Alaune ab, welcher Ausdruck bloss Funktionen dieser Verhältnisse und gewisser anderer Grössen, die durch die Natur der einwertigen Metalle bestimmt werden, enthält.

A. A. Noyes.

---

78. Die Reduktion von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen von H. C. Biddle (Amer. Chem. Journ. **26**, 377–382. 1901). Der Verf. weist darauf hin, dass nach dem Massenwirkungsgesetz die Reaktion, welche in Auflösung von metallischem Kupfer in einer Ferrisalzlösung unter Bildung eines Ferro- und Kuprisalzes besteht, in umgekehrter Richtung verlaufen muss, sobald man die Konzentration der Ferriionen genügend klein, die der Ferro- und Kupriionen dagegen ziemlich gross macht; es gelang ihm, auch diese Bedingungen experimentell zu realisieren durch Vermischen in einer vorher mit Kohlendioxyd gefüllten Druckflasche einer Lösung von Ferro- und Kuprichlorid mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbikarbonat; dabei findet thatsächlich eine Abscheidung von metallischem Kupfer statt. Der vorhandene Überschuss an Kohlensäure erhöht die Löslichkeit des Ferro- und Kuprikarbonats in Wasser und bringt dadurch eine bedeutende Konzentration von Ferro- und Kupriionen zustande, während andererseits die Hydrolyse der Anhäufung von Ferriionen im Wege steht. *A. A. Noyes.*

---

79. Bemerkung über das Dissociationsvermögen des Schwefelwasserstoffs von Wm. J. Skilling (Amer. Chem. Journ. **26**, 383–384. 1901). Eine Lösung von Chlorkalium in im Pictetapparat verflüssigtem Schwefelwasserstoff liess auch bei Anwendung einer Potentialdifferenz von 40 Volt keinen messbaren Strom hindurch. *A. A. Noyes.*

---

80. Verallgemeinerungen über Doppelhalogensalze von H. L. Wells (Amer. Chem. Journ. **26**, 389–408. 1901). Der Verf. giebt eine Liste von 494 Doppelhalogenverbindungen bekannter Zusammensetzung, die als einen Bestandteil ein Haloid eines der Alkalimetalle, des Thalliums oder Ammoniums enthalten. Aus einem eingehenden Studium derselben zieht er folgende Schlüsse: 1. Die Wertigkeit des negativeren Metalles hat keinen Einfluss auf den Typus der doppelten Halogensalze, in die es als Bestandteil eingeht; 2. die Moleküle der Alkalihaloide besitzen nahezu dasselbe Verbindungsvermögen wie die Moleküle der Haloide der negativeren Metalle; 3. die Salze von einfachem Typus herrschen vor; und 4. die Stabilität und Mannigfaltigkeit in der Reihe der Doppelhalogensalze steigt beim Übergang von den Jodiden zu den Chloriden und, wie es scheint, auch beim Übergang von den letzteren zu den Fluoriden.

Aus den beiden ersten Schlussfolgerungen ergiebt sich, dass die Valenz, und infolgedessen auch die Zahl der Halogenatome keinen bedeutenden Einfluss auf die Konstitution der Doppelhaloide ausüben; die verschiedenen Prinzipien und Theorien, die auf die Voraussetzung eines solchen Einflusses gegründet sind (wie z. B. die Remsensche Regel und die Wernersche Hypothese), haben daher

keine Gültigkeit. Als Beleg für die dritte Schlussfolgerung sei erwähnt, dass unter den 494 aufgeführten Salzen 42% zum Typus $2 M^I Cl . 1 M^x Cl_x$, 30% zum Typus $1 M^I Cl . 1 M^x Cl_x$, 12% zum Typus $3 M^I Cl . 1 M^x Cl_x$ gehören; von den übrigbleibenden besitzen alle, mit Ausnahme von 3%, eines der Molekularverhältnisse: 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 und 1 : 2.

Von den übrigen mehr speziellen Schlüssen des Verf. seien noch die folgenden hervorgehoben. Isomorphe und augenscheinlich einander sehr analoge Salze (wie beispielsweise K_2PtCl_6, K_2SnCl_6, K_2PbCl_6) weisen bedeutende Unterschiede in ihrer Stabilität in Lösung auf. Bei den Doppelhalogensalzen beobachtet man dasselbe Fehlen jeder Regelmässigkeit in der Zahl der Moleküle von Krystallwasser, wie bei anderen Verbindungen. In der Gruppe, die aus Magnesium, Zink, Kadmium und Quecksilber besteht, und in einigen anderen, aber nicht in allen Gruppen, steigt die Tendenz zur Bildung von Doppelhaloiden mit dem Atomgewicht; dies trifft aber nicht zu, z. B. im Falle von Antimon und Wismut, oder von Zirkon und Thorium. Bei den vierwertigen Metallen, insbesondere bei denen der Platingruppe, herrscht der Typus $2 M^I Cl$, $1 M^x Cl_x$ vor. *A. A. Noyes.*

---

81. **Über Mischkrystalle aus Kupfer- und Zinksulfat** von H. N. Foote (Amer. Chem. Journ. **26**, 418—428. 1901). Bekanntlich bilden Kupfersulfat und Zinksulfat bei gewöhnlicher Temperatur drei Reihen von Mischkrystallen, eine trikline Pentahydrat-, eine monokline Heptahydrat- und eine orthorhombische Heptahydratreihe. Der Verf. findet, dass bei 40° an Stelle der letztgenannten Reihe eine Hexahydratreihe auftritt, und dass bei 45° auch die monokline Heptahydratreihe sich nicht mehr abscheidet. Durch Analyse der Krystalle, die sich aus Lösungen von derartiger Konzentration abscheiden, dass zwei Formen von Krystallen gleichzeitig zur Abscheidung gelangen, bestimmte der Verf. die Zusammensetzung der verschiedenen gesättigten Mischkrystalle, oder die Grenzen der Mischbarkeit für jede Reihe bei 12, 25, 35, 40 und 45°. Die entsprechenden Konzentrationen wurden gleichfalls bestimmt.

Die allgemeinen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: die Zusammensetzung der Mischkrystalle und die Grenze der Mischbarkeit variiert mit der Temperatur, wobei der Gehalt an Kupfersulfat beim Ansteigen der Temperatur in sämtlichen Fällen bedeutend zurückgeht; in Lösungen, die zwei Krystallformen liefern, bleibt beim Ansteigen der Temperatur die Konzentration des gelösten Kupfersulfats nahezu konstant, während die des Zinksulfats sehr bedeutend zunimmt; zwischen 12 und 56° besitzen die beiden Salze in keiner der Krystallformen eine vollkommene Mischbarkeit. *A. A. Noyes.*

---

82. **Über die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch verschiedene Substanzen bei hohen Temperaturen** von J. H. Kastle und Mary E. Clarke (Amer. Chem. Journ. **26**, 518—526. 1901). Die Verff. massen das Sauerstoffvolum, welches aus Wasserstoffsuperoxyd bei 100° durch 25 verschiedene Salze in 0·1 molarer Lösung während 15 Minuten entwickelt wurde. In einigen wenigen Fällen wurde ein kürzeres Zeitintervall oder eine andere Konzentration des Salzes gewählt. Kupri-, Ferro- und Ferrisalze und Kaliumjodid wirkten am stärksten. Kupfersulfat und Kaliumbichromat rufen bei 100° eine schnell verlaufende Zer-

setzung hervor, auch wenn ihre Konzentration nicht mehr als 1—2 Milliontel beträgt. Ergebnisse von allgemeiner Bedeutung werden nicht erzielt, ausgenommen der Hinweis darauf, dass das Vermögen, eine Zersetzung hervorzubringen bei den Salzen derjenigen Metalle, welche verschiedene Oxydationsstufen besitzen, am grössten zu sein scheint. *A. A. Noyes.*

---

83. **Ein neuer Apparat zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeit von Ionen nebst einigen Resultaten für Silberionen** von William T. Mather (Amer. Chem. Journ. **26**, 473—491. 1901). Der Apparat besteht aus zwei vertikalen Röhren von 2 cm im Durchmesser und 18 cm Länge, die in ihrem oberen Teile eine engere kalibrierte Verlängerung besitzen; gerade unterhalb der kalibrierten Teile sind die beiden Röhren durch ein vertikales *U*-Rohr von 0·5 cm im Durchmesser, das in seiner Mitte einen Hahn mit weiter Durchbohrung trägt, verbunden. Die unteren Öffnungen der Röhren sind durch durchlöcherte Glasstopfen verschlossen, welche Drähten den Durchgang zu den gerade oberhalb der Stopfen befindlichen, aus Silberplatten formierten Elektroden gestatten. Am Ende der Elektrolyse wird das Niveau der Flüssigkeit in den beiden Röhren entsprechend einer vorher ausgeführten Kalibrierung eingestellt, der Hahn im *U*-Rohr geschlossen, und der Inhalt der beiden Hälften des Apparates entleert und analysiert; die Resultate werden kontrolliert durch einen Vergleich mit dem Gesamtgehalt der abgemessenen Lösungsmenge, die zum Beginne in den Apparat hineingebracht wurde. Der Apparat besitzt den grossen Nachteil, dass er die Untersuchung einer mittleren Portion nicht gestattet, welche gegen Fehler, die der Konvektion oder zu lange fortgesetzter Elektrolyse entstammen, Sicherheit verschafft.

Die mittleren Überführungszahlen für das Anion, die der Verf. an einer 0·1-molaren Silbernitratlösung erhielt, sind 0·5411 bei 0°, 0·5317 bei 29·1° und 0·5280 bei 47·7°. Loeb und Nernst fanden 0·528 bei 20°, Hittorf 0·526 bei 19°. Eine 0·025-molare Lösung lieferte dem Verf. die Zahlen 0·5377 bei 0° und 0·5246 bei 45°, während Loeb und Nernst 0·5383 bei 0°, 0·5223 bei 26°, Hittorf 0·526, und Jahn und Berliner 0·528 bei 19° fanden. Eine 0·025-molare Lösung von Silberacetat gab dem Verf. 0·373 bei 0°, 0·382 bei 28·3° und 0·389 bei 46·5°, während Loeb und Nernst für eine etwas verdünntere Lösung 0·376 bei 24·5°, und Bein den ganz abweichenden Wert 0·413 bei 24° erhielten.

Eine 0·1-molare Lösung von Silbernitrat in 50%igem Alkohol gab ein Resultat, das mit dem in Wasser erhaltenen identisch ist; in absolutem Alkohol war dagegen die Überführungszahl viel grösser, nämlich 0·594 statt 0·534.

A. A. Noyes.

---

84. **Die Dissociation gewisser Säuren, Basen und Salze bei verschiedenen Temperaturen** von Harry C. Jones und James M. Douglas (Amer. Chem. Journ. **26**, 428—453. 1901). Die Abhandlung enthält Bestimmungen der molaren Leitfähigkeiten für Konzentrationen von einer molaren oder $^1/_2$-molaren an bis zu einer $^1/_{2048}$-molaren, und bei Temperaturen von 0, 7—18, 25 und 35° der folgenden Substanzen: Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure; Kalium- und Natriumhydroxyd; Kaliumchlorid, -bromid und -jodid; Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat; Kaliumsulfat und Permanganat. Aus den Resultaten ergiebt sich, dass die Dissociation bei einer gegebenen Konzentration in keinem der Fälle mit der Temperatur zwischen 0 und 35° merklich variiert. *A. A. Noyes.*

---

85. Die Molekulargewichte einiger Salze in Aceton von Harry C. Jones (Amer. Chem. Journ. **27**, 16—22. 1902). Der Verf. bestimmte die Siedepunktserhöhung, welche von Jodkalium, Rhodanammonium, Quecksilberchlorid und Jodnatrium in Acetonlösung hervorgerufen wird; der Zweck der Untersuchung bestand darin, die von Kahlenberg und Lincoln (**36**, 128) erwähnte Diskrepanz zwischen der Ionentheorie und der Beobachtung, dass die genannten Salzlösungen gute Leiter sind und gleichzeitig normale Siedepunktserhöhungen aufweisen, näher zu prüfen. Der Autor findet dem entgegen, dass die ersten zwei Salze scheinbare Molekulargewichte besitzen, welche mit der Konzentration vom 1·2- bis zum 1·4fachen des normalen Wertes ansteigen, wodurch bewiesen wird, dass Association stattfindet, die den Einfluss der vorhandenen Ionisation mehr als aufhebt. Merkurichlorid giebt zwar ein vollkommen normales Molekulargewicht; die Leitfähigkeit seiner Acetonlösung stellte sich aber schon früher als ausserordentlich gering heraus (**21**, 517). Die Werte für das Molekulargewicht des Jodnatriums waren um 5—10 % niedriger als das normale. Da nach Carrara die Leitfähigkeit dieses Salzes gross ist, so betrachtet es der Verf. als wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle der Einfluss der Association den der Ionisation teilweise verdeckt.

Die normale molekulare Steigerung für Aceton wurde durch Versuche mit Naphtalin zu 17·25° ermittelt. *A. A. Noyes.*

---

86. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes von wässerigem Wasserstoffdioxyd von Harry C. Jones, James Barnes und Edward P. Hyde (Amer. Chem. Journ. **27**, 22—31. 1902). Es wurde gefunden, dass Kaliumchlorid, Kaliumnitrat und Natriumnitrat den Gefrierpunkt einer ungefähr 5%igen Wasserstoffperoxydlösung um beziehungsweise 12, 20 und 2% weniger erniedrigen, als den von reinem Wasser. *A. A. Noyes.*

---

87. Löslichkeit von Mischungen von Natriumsulfat und Natriumchlorid von Atherton Seidell (Amer. Chem. Journ. **27**, 52—62. 1902). Die Löslichkeit eines jeden der beiden Salze: Natriumsulfat und Natriumchlorid in den Lösungen des anderen von verschiedener Konzentration wurde bei 10, 21·5, 25, 27, 30, 33 und 35° bestimmt. Die Resultate werden durch Kurven dargestellt, bei denen die Konzentrationen der beiden Salze als Abscissen und Ordinaten dienen. Bei 10° besitzt die Kurve zwei sich schneidende Zweige, entsprechend dem Chlornatrium und wasserhaltigem Natriumsulfat als festen Phasen. Die Kurven für 21·5, 25, 27 und 30° haben drei Zweige, wobei als neue feste Phase wasserfreies Natriumsulfat auftritt. Die Kurven für 33 und 35° haben wiederum nur zwei Zweige, da das Hydrat des Natriumsulfats bei diesen Temperaturen nicht existenzfähig ist. Ausserdem wird ein Versuch beschrieben, aus welchem folgt, dass die Umwandlung von wasserhaltigem in wasserfreies Sulfat bei Gegenwart des Chlorids weit unterhalb 33° stattfindet; dem Verf. ist augenscheinlich die Arbeit von van't Hoff und van Deventer unbekannt (**1**, 182). *A. A. Noyes.*

---

88. Notiz über die Geschwindigkeit der Hydratation der Metaphosphorsäure von J. C. und F. C. Blake (Amer. Chem. Journ. **27**, 68—74. 1902). Die Verff. versuchten, die Refraktionsmethode von Duane (**40**, 506) zur Messung der Geschwindigkeit der Hydratation der Metaphosphorsäure zu verwenden, gelangten aber bis jetzt zu keinen zuverlässigen Resultaten. *A. A. Noyes.*

---

89. Die Legierungen von Blei und Tellur von Henry Fay und C. B. Gillson (Amer. Chem. Journ. **27**, 81—95. 1902). Die Verff. bestimmten die Gefrierpunkte von Bleitellurmischungen im ganzen Konzentrationsbereich durch die gewöhnliche Methode des Erkaltenlassens des geschmolzenen Metalls und Verfolgung der Temperatur mittels einer thermoelektrischen Lötstelle. Sie finden, dass nur eine einzige Verbindung von der Formel *PbTe* mit dem Maximumgefrierpunkt von 917° zustandekommt. Zusatz von Blei erniedrigt den Gefrierpunkt dieser Legierung kontinuierlich, bis man auf den des reinen Bleies (322°) kommt; die Legierung scheint mit Blei isomorph zu sein. Bei Legierungen, die weniger als 20% Tellur enthalten, beobachtet man in der Nähe von 322° einen zweiten Gefrierpunkt, der der Abscheidung von Blei aus der Mischung (nach vorhergehender Bildung der Verbindung) entspricht. Wächst der Gehalt an Tellur, bis er den der Formel *PbTe* entsprechenden übersteigt, so sinkt darauf der Gefrierpunkt stetig bis zur Temperatur von 400°, bei welcher Temperatur die Mischung 78% Tellur enthält und sich als eine eutektische Mischung von Bleitellurid und Tellur erweist. Auf weiteren Zusatz von Tellur steigt der Gefrierpunkt wiederum, bis er den des reinen Metalls erreicht; dieser wurde wiederholt an reinen Proben zu 446° bestimmt. Diese Schlussfolgerungen wurden durch mikroskopische Untersuchung der mittels Salpetersäure geätzten Legierungen, deren Aussehen durch sieben Gravierungen in der Abhandlung veranschaulicht wird, bestätigt. *A. A. Noyes.*

---

90. Die Legierungen von Antimon und Tellur von Henry Fay und Harrison Everett Ashley (Amer. Chem. Journ. **27**, 95—105. 1902). Die Methoden, welche bei dieser Untersuchung zur Anwendung gelangt sind, waren dieselben, wie die im vorhergehenden Ref. beschriebenen; die erzielten Ergebnisse sind ebenfalls sehr analog. Antimon und Tellur bilden eine Verbindung Sb_2Te_3, die bei 629° gefriert. Bei wachsendem Gehalt an Tellur sinkt der Gefrierpunkt, und wenn 87% Tellur zugegen sind, scheidet sich bei 421° ein eutektisches Gemisch von Tellur und der oben genannten Verbindung aus. Bei weiterem Steigen des Tellurgehaltes beginnt der Gefrierpunkt in die Höhe zu gehen und erreicht endlich den des reinen Metalls (446°). Der Gefrierpunkt des Antimons (624°) liegt nicht weit von dem des oben formulierten Tellurids, und die Gefrierpunktskurve für die intermediären Mischungen verläuft kontinuierlich. Beginnend mit jedem der beiden Endpunkte, sinkt diese Kurve in stetiger und symmetrischer Weise, und in der Nähe des in der Mitte gelegenen Punktes beträgt die Depression 77°. Die Verff. sehen daher das Tellurid als mit Antimon isomorph an; dies erklärt jedoch nicht die bedeutende intermediäre Depression, welche vielmehr auf die Anwesenheit eines zweiten isomorphen Tellurids hinzudeuten scheint.

Fünf Zeichnungen, die der Abhandlung beigegeben sind, zeigen die Mikrostruktur der Legierungen und bestätigen die von den Verff. aus den Gefrierpunktskurven gezogenen Schlüsse.

Das spezifische Gewicht der verschiedenen Legierungen wurde gemessen und stellte sich als eine nahezu additive Eigenschaft heraus; sie erlaubt daher keine Schlüsse auf die Konstitution. Das spezifische Gewicht des reinen Tellurs wurde zu 6·243 ermittelt. *A. A. Noyes.*

---

91. Die Aluminiumlegierungen von William Campbell und John A. Mathews (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 253—266. 1902). Es wurden die Gefrierpunktskurven für die Legierungen von Aluminium mit Zinn, mit Antimon und mit Kupfer ermittelt; von den Aluminium—Antimonlegierungen und einigen anderen wurden auch Mikrophotographien genommen. Eine Verbindung zwischen Zinn und Aluminium konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, wenn auch die Kurve in einer Gegend eine tiefe steile Depression aufweist. Antimon bildet die Verbindung $AlSb$, Kupfer die Verbindungen Al_5Cu_2 und $AlCu_3$.

A. A. Noyes.

---

92. Elektroaffinität als Grundlage für die Klassifikation der anorganischen Verbindungen von James Locke (Amer. Chem. Journ. **27**, 105—117. 1902). Im Jahre 1899 veröffentlichten Abegg und Bodländer eine Theorie (32, 182), deren Hauptzüge im folgenden bestehen. Jedes Atom oder Radikal hat eine bestimmte Affinität, die als Elektroaffinität oder Haftintensität bezeichnet wird, für die elektrische Ladung, welche es in Ionenform besitzt; die Zersetzungsspannungen für die einzelnen Ionen können als Mass ihrer Elektroaffinitäten angesehen werden, eine Annahme, welche jene andere involviert, dass alle Einzelionen erzeugende Substanzen (Metalle oder Halogene) eine in Bezug auf die Produktion ihrer Ionen annähernd gleiche Löslichkeit haben. Die Löslichkeit einer Substanz ist um so grösser, je grösser die Elektroaffinität ihrer beiden Ionen; eine sehr grosse Affinität eines Ions genügt aber, um für sich allein eine grosse Löslichkeit hervorzurufen und auf diese Weise das obige Prinzip zu verdunkeln; komplexe Ionen, d. h. solche, die durch Verbindung eines Neutralteiles mit einem einfachen Ion entstehen, sind um so stabiler, je kleiner die Elektroaffinitäten der Ionen des Neutralteiles und des einfachen Ions sind. Die Elektroaffinität des komplexen Ions ist grösser als die des einfachen.

Der Meinung des Verfassers nach ist diese Theorie mit den Thatsachen der anorganischen Chemie nicht zu vereinigen. Er weist darauf hin, dass Thallium, dessen Elektroaffinität klein ist, und das, wie es die Theorie verlangt, Salze von geringer Löslichkeit bildet, so gut wie gar keine Tendenz besitzt zur Bildung komplexer Kationen oder Anionen; dass Baryum, welches trotz seiner grösseren Elektroaffinität weit weniger lösliche Salze bildet als Zink, nur eine sehr geringe Tendenz zur Bildung komplexer Ionen hat, während Zink dazu eine stark ausgesprochene Neigung besitzt. Die Nitrate von acht zweiwertigen Metallen, deren Zersetzungsspannungen untereinander sehr verschieden sind, besitzen Löslichkeiten von derselben Grössenordnung; dasselbe gilt von den Doppelsulfaten einiger unter ihnen mit Ammoniumsulfat. Die Tendenz des Kupfers, Nickels, Kadmiums und Zinks zur Bildung komplexer Ionen mit Ammoniak ist annähernd die gleiche, während die Zersetzungsspannungen unter einander sehr verschieden sind. Der Verf. macht auch auf die Thatsache aufmerksam, dass stark dissociierte Doppelsalze (wie die Alaune oder Doppelcäsiumhaloide) in der Regel weniger löslich sind als die Komponenten, während aus der angenommenen Zunahme der Elektroaffinität eine grössere Löslichkeit folgt. Noch einige andere Fälle, in denen zwischen Theorie und Beobachtung keine Übereinstimmung besteht, werden aufgeführt.

A. A. Noyes.

---

93. Über die Natur des Quecksilberjodids in Lösung von J. H. Kastle und Jewett V. Reed (Amer. Chem. Journ. **27**, 209—218. 1902). In Fortsetzung früherer Versuche, welche in demselben Laboratorium ausgeführt wurden (**36**, 619), finden die Verff., dass aus einer übersättigten Lösung von Merkurijodid in Naphtalin sich stets die gelbe Form ausscheidet, wie auch die Krystallisation in Gang gesetzt werden mag; dies findet sogar bei 100° statt, obwohl die rote Form unterhalb 128° die stabilere ist. Das Einbringen der roten Form in die Lösung bringt übrigens keine Krystallisation hervor. Die Verff. untersuchten ausserdem die relative Stabilität der gelben Form, wenn diese unter verschiedenen Lösungsmitteln aufbewahrt wird; sie finden, dass viskose Substanzen, wie Glycerin, Rohrzuckerlösung und Vaselin die Umwandlung in die rote Form sehr verzögern.

A. A. Noyes.

---

94. Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak von William A. Noyes und Albert C. Lyon (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**. 460—463. 1901). Es wird gezeigt, dass die Reaktion:

$$12\,NH_3 + 6\,Cl_2 = N_2 + NCl_3 + 9\,NH_4Cl$$

stattfindet, wenn Chlorgas und wässerige Ammoniaklösung in den durch die Reaktionsgleichung vorgeschriebenen Verhältnissen zusammengebracht werden. Die Verff. weisen darauf hin, dass zur Erzielung dieses Resultats 6 Chlormoleküle gleichzeitig mit 3 Ammoniakmolekülen reagieren müssen, und zur Erklärung schlagen sie eine Hypothese vor, der gemäss Chlor zu einem minimalen Betrag in ein positives und ein negatives Ion, Ammoniak teilweise in ein positives Stickstoff- und negatives Wasserstoffion, und teilweise in ein negatives Stickstoff- und ein positives Wasserstoffion dissociiert ist. Wenn der letztere Teil dieser Hypothese richtig wäre, so müsste man erwarten, dass Ammoniak freiwillig in Stickstoff oder Wasserstoffgas zerfallen würde. *A. A. Noyes.*

---

95. Über positive und negative Halogenionen von Julius Stieglitz (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 797—799. 1901). Indem der Verf. der Hypothese beipflichtet (siehe vorhergehendes Referat), dass Chlor und unterchlorige Säure in $Cl^{\cdot} + Cl'$, bezw. in $Cl^{\cdot} + OH'$ dissociiert sind, legt er besonderes Gewicht auf die Thatsache, dass Jakowkin gezeigt hatte (**29**, 613), dass die Reaktion zwischen Wasser, Salzsäure, zwei bekanntermassen dissociierten Stoffen, und den beiden oben genannten Substanzen, eine reversible ist. Da die Form der das Gleichgewicht darstellenden Gleichung, insoweit als messbare Konzentrationen in Betracht kommen, dieselbe bleibt, unabhängig davon, ob die angenommene Dissociation des Chlors und der unterchlorigen Säure stattfindet oder nicht, bieten die citierten Thatsachen in Wirklichkeit gar keine Stütze für die Hypothese.

A. A. Noyes.

---

96. Über die Existenz eines neuen mit Thorium associierten Elementes von Charles Baskerville (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 761—774. 1901). Zum Nachweis der Existenz eines neuen Elementes werden folgende Thatsachen angeführt. Thoriumhydroxyd, welches durch die gewöhnlichen Methoden gereinigt wurde, wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak genau neutralisiert, darauf mit Schwefeldioxyd gesättigt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak gefällt; der Schwefeldioxydniederschlag lieferte ein Oxyd vom

spezifischen Gewicht 9·4, der Ammoniakniederschlag ein Oxyd vom spezifischen Gewicht 10·4. Eine Citronensäurelösung wurde mit Thoriumhydroxyd gesättigt und auf 100° erwärmt; das auf diese Weise ausgefällte Citrat lieferte ein Oxyd vom spezifischen Gewicht 9·2, das nur sehr wenig radioaktiv war. Das aus dem Filtrat durch Eindunsten und Glühen des Rückstandes erhaltene Oxyd besass dagegen das spezifische Gewicht 10·5 und eine viel grössere Radioaktivität einer photographischen Platte gegenüber. Das aus dem eben erwähnten unlöslichen Citrat hergestellte Thoriumoxyd wurde durch Glühen mit Kohle unter gleichzeitigem Überleiten von Chlorgas in Thoriumtetrachlorid umgewandelt; das Chlorid, das sich in Form von farnkrautähnlichen Krystallen unmittelbar über der geglühten Masse ablagert, wurde analysiert; aus den Verhältnissen $ThO_2 : 4Cl$, $ThCl_4 : ThO_2$, und $ThCl_4 : 4Cl$, die bestimmt wurden, ergaben sich Atomgewichtswerte, die zwischen 222 und 223·3 liegen und also um etwa 10 Einheiten kleiner sind als der allgemein adoptierte (232·8). *A. A. Noyes.*

---

97. Optisches Drehungsvermögen gewisser Tartrate in Glycerin von J. H. Long (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 813—817. 1901). Kalium- und Ammonium-Antimonyltartrat drehen in Glycerinlösung um denselben Betrag wie in Wasser, woraus geschlossen wird, dass das undissociierte Molekül die Ursache der Aktivität in beiden Fällen ist. Natriumkaliumtartrat und Ammoniumtartrat besitzen dagegen ein viel grösseres Drehungsvermögen in Glycerin als im Wasser; dasselbe gilt, wenn auch in geringerem Grade, vom sauren Ammoniumtartrat. Kaliumboryltartrat zeigt andererseits ein viel geringeres Drehungsvermögen in Glycerin, das seinem Betrage nach dem des Kaliumnatriumtartrats nahe liegt. Der Verf. nimmt zur Erklärung an, dass die Borsäure aus der Verbindung durch das Glycerin entfernt wird. *A. A. Noyes.*

---

98. Die Ausfällung von Kolloiden durch Elektrolyte von W. R. Whitney und J. E. Ober (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 842—863. 1901). Der experimentelle Teil dieser Abhandlung erschien in vollem Auszuge in dieser Zeitschrift (**39**, 630). Die amerikanische Publikation wird hier erwähnt wegen der Zusammenstellung der Litteratur über Kolloide, die ihr beigelegt ist. *A. A. Noyes.*

---

99. Neunter Jahresbericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1901 veröffentlichte Bestimmungen von F. W. Clarke (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 201—215. 1902). Die nachfolgende Tabelle giebt die von jedem Beobachter erhaltenen Endresultate. Zwei voneinander unabhängige Forscher, Brauner und Baskerville, zeigten, dass das gewöhnliche Thorium eine Mischung von verschiedenen Elementen ist.

Ammonium: Scott (Journ. Chem Soc. **79**, 147)	18·040 18·059
Antimon: Friend und Smith (**40**, 110)	120·353
Arsen: Ebaugh (Dissertation)	75·008
Calcium: Hinrichsen (**39**, 311)	40·142
Lanthan: Brauner und Pavlicek (Proc. Chem. Soc. **17**, 63)	139·0
Neodym: Brauner (Proc. Chem. Soc. **17**, 66)	143·8
Praseodym: Brauner (Proc. Chem. Soc. **17**, 65)	140·94

Tellur:	Steiner (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 570)	126·4
	Pellini (Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3807)	127·64
	Koethner (Lieb. Ann. **319**, 1)	127·63
Thorium:	Brauner (Proc. Chem. Soc. **17**, 68)	220—233·5
	Baskerville (**41**, 378)	223
Uran:	Aloy (Ann. Chim. Phys. **24**, 418)	239·4

A. A. Noyes.

---

100. Eine neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans von Theodore William Richards und Benjamin Shores Merigold (Proc. Amer. Acad. **37**, 365—395. 1902). Urano-Uranioxyd, dargestellt aus gereinigtem, käuflichem Uranacetat, wurde durch Vermischen mit Kohle und Erhitzen in einem Strom von Bromdampf, unter sehr sorgfältigem, vollständigem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit, in Uranobromid übergeführt. Das sublimierte Bromid wurde in ein Wägefläschchen gebracht und gewogen unter Bedingungen, unter denen es nie in Berührung mit Luft kam. Darauf wurde es in Wasser gelöst, mit Wasserstoffsuperoxyd zu Uranylbromid oxydiert und mit Silbernitrat gefällt. Aus dem auf diese Weise bestimmten Verhältnis $UBr_4 : 4\,AgBr$ ergiebt sich das Atomgewicht zu 238·53, ein Wert, der um fast eine ganze Einheit oder 0·45 % niedriger ist als der von Zimmermann gefundene (239·6). *A. A. Noyes.*

---

101. Das Absorptionsspektrum des kolloidalen Ferrihydroxyds von B. E. Moore (Phys. Review **13**, 246—249. 1901). Der Autor findet einen bedeutenden qualitativen sowohl wie quantitativen Unterschied zwischen den Absorptionsspektren des durch Dialyse dargestellten Ferrihydroxyds und des gleich konzentrierten Hydrolyseprodukts aus Eisenchlorid bei Zimmertemperatur (**40**, 111). Der Verf. schreibt diesen Unterschied der Anwesenheit von krystalloidischem Ferrihydroxyd in der dialysierten Lösung zu. Diese letztere Lösung beschleunigt die Hydrolyse des Eisenchlorids etwas weniger als das Hydrolyseprodukt, was mit der Annahme, dass die erste weniger kolloidales Hydroxyd enthält, übereinstimmt (**36**, 631).

A. A. Noyes.

---

102. Über die Beziehung zwischen der Dichte und dem Brechungsindex der Luft von Henry C. Gale (Phys. Review **14**, 1—16. 1902). Aus den mit einem modifizierten Interferenzmesser gemachten Messungen folgt, dass die Beziehung von Gladstone und Dale $(n-1)/d =$ konst. bis zu einem Drucke von 20 Atmosphären innerhalb eines 0·1 % mit den Beobachtungen stimmt. Dasselbe gilt auch für die Lorentz-Lorentzsche Gleichung. *A. A. Noyes.*

---

103. Krystallisation unter dem Einflusse elektrostatischer Spannung von Paul R. Heyl (Phys. Review **14**, 83—88. 1902). Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und von Merkurijodid in heissem Alkohol wurden in dem Raume zwischen zwei mit Zinnfolie belegten Schalen zur Krystallisation gebracht; die Belegungen wurden mit den Polen einer Influenzmaschine, die einen Funken von 1 cm Länge lieferte, oder mit den einer Induktionsspirale von 0·2 cm Funkenlänge verbunden. Die Schwefelkrystalle schieden sich in diesem elektrostatischen

Felde mit denselben Winkeln und derselben Dichte wie gewöhnlich aus. Das Merkurijodid schied sich wie sonst in der labilen gelben Form aus.

A. A. Noyes.

---

104. Die Dichte und die Oberflächenspannung flüssiger Luft von Chas. T. Knipp (Phys. Review **14**, 75—82. 1902). Einige Bestimmungen der Dichte und drei Reihen von Messungen der Oberflächenspannung der flüssigen Luft zu verschiedenen Zeitmomenten während ihrer Verdunstung werden mitgeteilt. Durch Extrapolation der Zeitkurve findet der Verf., dass die Oberflächenspannung der flüssigen Luft gleich nachdem sie hergestellt ist, 9—10 Dynen pro Zentimeter beträgt. *A. A. Noyes.*

---

105. Die Spektra des Wasserstoffs und einiger seiner Verbindungen von John Trowbridge (Amer. Journ. of Sc. (4) **12**, 310—318. 1901). Der Verf. beschreibt eine neue Reihe von Versuchen (vergl. **36**, 99), die die Ansicht stützen, dass der Durchgang von Elektrizität durch Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Wirklichkeit der Gegenwart von Wasserdampf zuzuschreiben sei. Er zeigt, dass der Widerstand von Röhren, die Wasserstoff unter einem Drucke von 1—2 mm enthalten, durch Durchleiten eines starken Stromes so vergrössert wird, dass X-Strahlen erzeugt werden können, und erklärt dies durch elektrolytische Zersetzung des Wasserdampfes. *A. A. Noyes.*

---

106. Über die Bestimmung der Dissociations- und der Verbrennungswärme des Acetylens, Äthylens und Methans von W. G. Mixter (Amer. Journ. of Sc. (4) **12**, 347—357. 1901). Die Dissociationswärme des Acetylens wurde direkt durch Explodierenlassen des reinen Gases in einer Bombe bestimmt und in vier Messungen zu 53·20 — 53·40 Kal. pro Mol gefunden; die von Thomson und Berthelot aus der Verbrennungswärme des Gases und der seiner Elemente berechneten Werte sind beziehungsweise 47·77 und 51·40 Kal. Bestimmungen der Dissociationswärmen des Acetylens und Methans durch Vermischen derselben mit Acetylen und Explodierenlassen gaben nicht ganz gut übereinstimmende Resultate. Die molaren Verbrennungswärmen des Acetylens und Äthylens bei konstantem Volum wurden zu 312·9 und 344·6 Kalorien beziehungsweise ermittelt.

A. A. Noyes.

---

107. Die Molekulargewichte einiger Kohlenstoffverbindungen in konzentrierten Lösungen in kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln von Clarence L. Speyers (Amer. Journ. of Sc. (4) **13**, 213—223. 1902). Zur Bestimmung der relativen Erniedrigung des Dampfdruckes wurde ein Luftstrom durch verschieden konzentrierte Lösungen und durch reine Lösungsmittel geleitet, und der relative Verlust an Gewicht gemessen. Als Lösungsmittel kamen zur Verwendung: Wasser, Toluol, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol; als gelöste Substanzen: Harnstoff, Naphtalin, Acetanilid, Acenaphten, Resorcin, und in einem Falle Benzamid. Die Molekulargewichte wurden mittels der beiden Formeln:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n + N} \text{ und } \log \frac{p_0}{p} = \frac{n}{N}$$

berechnet. Bei etwa einer Hälfte der untersuchten Kombinationen weichen die aus den beiden Formeln erhaltenen Werte weit von den normalen Werten ab.

In einigen wenigen Fällen (Harnstoff in Wasser, Naphtalin und Acenaphten in Toluol) giebt die erste Gleichung normale Werte, die zweite dagegen nicht.

A. A. Noyes.

---

108. Über die erste Falte in der van der Waalsschen Fläche der freien Energie für Mischungen aus zwei Substanzen von Ch. M. A. Hartmann (Journ. Phys. Chem. 5, 425—498. 1901). Diese ausgedehnte Abhandlung ist in drei Teile eingeteilt. Die ersten zwei sind mathematischen und graphischen Betrachtungen über den im Titel genannten Gegenstand gewidmet. Der dritte Teil giebt eine Übersicht vom Standpunkte der Theorie aller vorhandenen Untersuchungen über binäre Mischungen. Die Abhandlung schliesst mit einer Zusammenstellung der Litteratur über diese Untersuchungen. *A. A. Noyes.*

---

109. Der Einfluss elektrischer Wellen auf chemische Vorgänge von Felix Lengfeld und James H. Ransom (Journ. Phys. Chem. 5, 498. 1901). Elektrische Wellen von 300 Metern Länge, erzeugt durch eine Influenzmaschine, bewirken in 48 Stunden keine merkliche Reaktion, weder zwischen Wasserstoff und Chlor, noch zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. *A. A. Noyes.*

---

110. Der mathematische Ausdruck des periodischen Gesetzes von S. H. Harris (Journ. Phys. Chem. 5, 577—586. 1901). Diese Abhandlung beschreibt einen neuen fruchtlosen Versuch, funktionale Beziehungen von irgend einer reellen Bedeutung zwischen den Atomgewichten der Elemente zu finden.

A. A. Noyes.

---

111. Das optische Drehungsvermögen des in Pyridin gelösten Rohrzuckers von Guy Maurice Wilcox (Journ. Phys. Chem. 5, 587—599. 1901). Das spezifische Drehungsvermögen von Zucker in Pyridin bei 25° variiert zwischen 86·7° in einer 1%igen Lösung bis zu 83·6° in 6·25%iger Lösung; der Wert in Wasser ist 66·6°. Das Drehungsvermögen der 6·25%igen Lösung von Zucker in Pyridin sinkt bedeutend (nämlich auf 73·2°), wenn dieselbe mit einem Viertel ihres Gewichtes einer gleich konzentrierten wässerigen Lösung vermischt wird. Das Drehungsvermögen der wässerigen Lösung wird auf Zusatz eines Viertels ihres Gewichtes an Pyridinlösung nur um weniges verringert, indem es auf den Wert 66·0° sinkt; die Konzentrationskurve weist daher ein Minimum auf. Der Einfluss von Temperaturänderungen wurde zwischen — 10° und + 105° untersucht und stellte sich als sehr bedeutend heraus. Die Siedepunktserhöhungen entsprachen Molekulargewichten zwischen 305 und 362, während der theoretische Wert 352 ist.

A. A. Noyes.

---

112. Oxydation von Ferrolösungen durch freien Sauerstoff von J. W. Mc Bain (Journ. Phys. Chem. 5, 623—638. 1901). Ferrosulfat, Chlorid und Acetat wurden durch Vermischen ihrer luftfreien angesäuerten Lösungen mit bekannten Mengen von gelösten Sauerstoff enthaltendem Wasser der Oxydation unterworfen; das entstandene Ferrisalz wurde durch Zufügen eines Rhodansalzes auf kolorimetrischem Wege bestimmt.

Belichtung und Gegenwart von Kohlensäure stellten sich ohne jeden Einfluss auf die Reaktion heraus.

Die einfachsten Resultate wurden im Falle des Ferrosulfats erhalten; bei diesem Salz war die Geschwindigkeit der Reaktion in erster Annäherung dem Quadrate seiner Konzentration (zwischen 0·02- und 0·5-normalen) und der ersten Potenz der Sauerstoffkonzentration proportional; sie war nahezu unabhängig von der Konzentration der Schwefelsäure zwischen 0·02- und 0·1-normal Konzentrationen; stieg aber die Säurekonzentration bis zur normalen an, so verminderte sich die Geschwindigkeit bedeutend; ein neutrales Salz der Säure (Natriumsulfat) in verhältnismässig grossen Mengen hinzugefügt, beschleunigt die Reaktion.

Im Falle des Ferrochlorids gelten im allgemeinen dieselben Regeln; unterhalb 0·1-normaler Konzentration besteht aber die Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Quadrat der Konzentration nicht; und Zusatz von Salzsäure in normaler Konzentration beschleunigt die Reaktion anstatt sie zu verzögern.

Ferroacetat wurde in 0·02- und 0·06-normalen Konzentrationen untersucht; die Geschwindigkeit der Reaktion ist viel grösser als beim Sulfat oder Chlorid, ändert sich annähernd wie der Kubus der Konzentration und wird durch Zusatz von Essigsäure sehr vermindert, durch Zusatz von Natriumacetat dagegen enorm gesteigert.

Es scheint keine einzelne Annahme möglich zu sein, die sämtliche Resultate zu erklären im stande wäre; das Verhalten der Ferroacetate weist aber darauf hin, dass es, der Hauptsache nach, das undissoziierte, durch Hydrolyse entstehende Ferrohydroxyd ist, das die Oxydation erleidet. *A. A. Noyes.*

---

113. Ein neuer Beweis der Formel $dT = 0{\cdot}02\,\frac{T^2}{L}$ von Felix Lengfeld (Journ. Phys. Chem. 5, 499—501. 1901). Der Beweis, der sich nicht aufs zweite Prinzip der Thermodynamik stützt, ist fehlerhaft, da im Anfang beim Gleichsetzen der in van't Hoffs Kreisprozess (1, 496) geleisteten Arbeit und der verbrauchten Wärmemenge die Wärmetönung (äquivalent zu RT), welche die umkehrbare Vermischung des Lösungsmittels mit der Lösung begleitet, nicht in Berücksichtigung gezogen wird. *A. A. Noyes.*

---

114. Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen von Natriumchlorid von Frank K. Cameron (Journ. Phys. Chem. 5, 556—576. 1901). Die Löslichkeit von Calciumsulfat in Chlornatriumlösungen steigt bei 23 und 30° mit der Konzentration des Chlornatriums zuerst sehr rasch an, bis die normale Konzentration erreicht ist; darauf wird die Zunahme etwas langsamer, und bei etwa $2^1/_2$-normaler Konzentration erreicht die Löslichkeit des Sulfats ein Maximum. Bei höheren Temperaturen (52—82°) wurden ähnliche Resultate erhalten, es wurde aber ein Maximum beobachtet. Eine theoretische Deutung dieser Resultate scheint gegenwärtig nicht möglich zu sein. *A. A. Noyes.*

Bücherschau.

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien von Lassar-Cohn. 3. Aufl. Spezieller Teil, zweiter Abschnitt (S. 437—716). Hamburg und Leipzig, L. Voss 1902. Preis M. 7. —.

Über diesen zweiten Abschnitt des speziellen Teils lässt sich nur dasselbe wiederholen, was über die ersten Teile des Buches bereits (**40**, 120) gesagt worden ist; es ist eine ausführliche, wenn auch nicht überall kritisch gesichtete und vollständige Zusammenstellung von Nachrichten, die der Organiker sehr wohl benutzen kann, lässt aber nicht den geringsten Einfluss der neueren Entwickelung der Chemie erkennen. Wer sich hiervon auch an diesem Teile überzeugen will, braucht nur auf Seite 439 den Abschnitt über das Verhalten organischer Säure- und Salzlösungen gegenüber Farbstofflösungen nachzusehen. *W. O.*

First Book in Qualitative Chemistry for studies of water solution and mass action by A. B. Prescott und E. C. Sullivan. 11., vollkommen umgearbeitete Auflage. 148 S. New-York, D. Van Nostrand Company 1902.

Das Erscheinen dieses Buches bildet ein deutlich sprechendes Zeugnis für die Bedeutung, die in Amerika der Ausbreitung der neueren Ansichten durch den ersten praktischen Unterricht beigemessen wird. Dem speziellen Teile (98 S.) ist eine 37 S. umfassende Einführung vorausgeschickt, in der die wichtigsten Begriffe, z. B. Äquivalentgewicht, Wertigkeit, chemische Zeichen, Gleichungen, Salze, Säuren und Basen, Nomenklatur, elektrolytische Dissociation, chemisches Gleichgewicht u. a. m. abgehandelt werden.

Der allgemeine, wie auch der spezielle Teil lassen eine grosse Sorgfalt hinsichtlich der Klarheit der Darstellung und hinsichtlich der analytischen Einzelheiten erkennen.

Dem Berichterstatter erscheint es allerdings in vielen Hinsichten wirksamer, die Erörterung der allgemeinen Verhältnisse mit der Behandlung des speziellen Teils zu verbinden. Die qualitativen Übungen bieten ausserordentlich viel Gelegenheit dazu. Es wird dadurch eine engere Verknüpfung von Theorie und Praxis erzielt und, was sehr wesentlich ist, das Bedürfnis geweckt, über die beobachteten Erscheinungen nachzudenken.

Dem Berichterstatter ist aufgefallen, dass die Begriffe Ion (S. 13), Oxydation und Reduktion (S. 38) schon vor der etwas später erfolgenden Definition benutzt werden. Die Angabe, dass alle Stoffe wenig löslich sind, deren Löslichkeitsprodukt klein ist, bedarf wohl einer gewissen Einschränkung [$Hg(CN)_2$!]. Im speziellen Teile wäre vielleicht eine etwas eingehendere Behandlung der verschiedenen Aufschlussmethoden zu wünschen, da gerade dieser Teil der Analyse dem Anfänger leicht Schwierigkeiten bereitet.

Es steht wohl ausser Frage, dass das Buch in der vorliegenden Fassung erst recht eine ausgedehnte Anwendung finden wird. *W. Böttger.*

Druckfehlerberichtigung zu Band **41**, 1. Heft.

Seite 104, letzte Zeile, wolle man lesen Kaliumchlorat für Chlorkalium.

Über die Asymmetrie der Elektrokapillarkurve[1]).

Von

J. J. van Laar.

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Wie als bekannt vorausgesetzt werden kann, kommt die neuere Theorie des sogen. Kapillarelektrometers von Lippmann auf folgendes hinaus.

Zwei Quecksilberoberflächen, eine grosse A und eine kleine B, die letztere in der Kapillare, sind durch eine leitende Flüssigkeit: verdünnte Schwefelsäure, Kaliumchloridlösung u. s. w., getrennt. In allen diesen Fällen löst sich ein wenig Quecksilber auf, und es bildet sich eine gesättigte, sehr verdünnte Lösung von Hg_2SO_4 oder Hg_2Cl_2[2]).

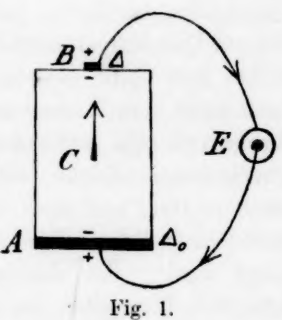


Fig. 1.

Es bildet sich dann weiter zwischen dem Quecksilber und der Lösung ein „natürlicher" Potentialunterschied aus. Dadurch nämlich, dass die Konzentration der in der Lösung befindlichen Hg_2''-Ionen grösser ist als die, bei welcher zwischen Quecksilberelektrode und diesen Ionen Gleichgewicht besteht, schlagen sich einige Hg''-Ionen auf dem Quecksilber nieder und entladen sich. Es entsteht so an der Trennungsfläche zwischen Quecksilber und Lösung eine sogenannte elektrische Doppelschicht: an der Quecksilberseite positive Elektronen, an der Lösungsseite negative Ionen SO_4'' oder Cl'. Der entstandene Potentialunterschied (die Lösung werde hier stets durch den Index $_2$ angedeutet) sei: $V_2 - V_1 = \Delta_0$. Derselbe ist im normalen Falle negativ.

Wir wissen jedoch, dass dieser Potentialunterschied seinem absoluten Werte nach abnehmen wird, wenn die Konzentration der Hg_2''-

[1]) Aus den Verhandlungen der koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam eingesandt vom Verfasser, übersetzt von E. Brauer.

[2]) Und nicht $HgCl$. Es ist nämlich gezeigt worden (siehe u. a. Ogg, Diese Zeitschr. **27**, 298. 1898), dass das Merkuroion nicht Hg', sondern Hg_2'' ist.

Ionen in der Lösung geringer wird. Bei einer äusserst weit getriebenen Verdünnung ändert er sein Zeichen, das Quecksilber lädt sich negativ, die Lösung positiv, so dass das Quecksilber dann in seinem elektrischen Charakter mit dem Zink vergleichbar wird.

Wie wird nun die Verdünnung an der einen Elektrode zu stande gebracht?

Wir bringen dazu in der in Figur 1 angedeuteten Weise eine elektromotorische Kraft E an. Infolge des Ionentransportes wird die Lösung in der Nähe der grossen Quecksilberfläche reicher, an der kleinen ärmer an $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen werden. An dieser letzteren wird nämlich infolge der Fortführung von SO_4'' oder Cl' nach der Seite der grossen Quecksilberfläche zu unausgesetzt $Hg_2^{\cdot\cdot}$ (und $H^{\cdot}$ oder $K^{\cdot}$) niedergeschlagen. Da nun aber der Strom des zugeschalteten Elementes nur kurze Zeit gewirkt hat, wird die Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen an der grossen Quecksilberoberfläche praktisch unverändert geblieben sein, an der kleinen Quecksilberoberfläche wird sie jedoch infolge der grossen Stromdichte sich stark geändert haben, besonders da wegen der geringen Löslichkeit vom Merkurosulfat (-chlorid) von Anfang an nur ein geringer Betrag von $Hg_2^{\cdot\cdot}$ vorhanden war. Die starke Verdünnung an der kleinen Quecksilberoberfläche hat zur Folge, dass der Potentialunterschied sich rasch ändert, und man wird leicht einsehen, dass infolge dieser „kathodischen“ Polarisation der Strom bald ganz oder beinahe ganz aufhören wird[1]). Ist nämlich E die elektromotorische Kraft des eingeschalteten Elementes, dann wird die Stromspannung gleich Null geworden sein, sobald an der kleinen Quecksilberoberfläche der ursprüngliche Potentialunterschied Δ_0 derart zu einem neuen Werte Δ verändert worden ist, dass:

$$E = \Delta - \Delta_0,$$

woraus folgt, dass alsdann:

$$\Delta = \Delta_0 + E \tag{1}$$

sein wird. Es hat dann keine weitere Konzentrationsveränderung statt, und es ist der stationäre Zustand eingetreten.

Da Δ_0 negativ ist, wird Δ durch Vergrösserung von E erst gleich Null werden, und bei noch grösseren Werten für E sein Vorzeichen wechseln. Für jede eingeschaltete elektromotorische Kraft E erhält man somit einen bestimmten Wert von Δ, so dass, da man ferner die Oberflächenspannung γ des Quecksilbers in der Kapillare misst, man eine

---

[1]) Wir sehen hierbei von dem sogen. Reststrome ab, der infolge der langsamen Depolarisation durch Diffusion auftreten wird, da die Intensität dieses Stromes äusserst gering ist

Reihe von Werten bekommt, die eine Kurve:

$$\gamma = f(\Delta) \text{ oder } F(E),$$

die Elektrokapillarkurve, darstellen. Diese ist es, über die wir in der vorliegenden Abhandlung einige Betrachtungen anstellen wollen.

In der obenstehenden Auseinandersetzung bin ich mit Absicht etwas ausführlich gewesen, weil es für die nun folgenden theoretischen Betrachtungen notwendig ist, sich eine richtige Vorstellung von dem zu machen, was nach den neueren elektrochemischen Theorien von Nernst, Planck u. s. w. im Kapillarelektrometer geschieht. Durch die Versuche von Palmaer[1]), Smith[2]) und vielen anderen sind die Theorien glänzend bestätigt worden, und es ist dadurch die veraltete sogenannte „Ladestrom"-Theorie von Helmholtz in Verfall geraten. Elektromotorische Kräfte, nach dieser letzteren Theorie berechnet, stimmen im ganzen nicht mit den experimentell gefundenen, während diejenigen, welche nach der neueren Theorie berechnet sind, damit ganz übereinkommen.

II. Wir werden jetzt zwei Beziehungen ableiten. Zuerst eine, die uns Δ giebt als Funktion von der Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung; und zweitens eine, die γ als Funktion von Δ kennen lehrt.

Um die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Metall (Quecksilber) und Lösung (worin also Ionen von dem Metall sein müssen) zu finden, lassen wir, da das Quecksilber positiv ist und die Lösung negativ, virtuell ein $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion aus der Lösung durch die Grenzfläche hin zum Quecksilber gehen. Ist das molekulare thermodynamische Potential von $Hg_2^{\cdot\cdot}$ in der Lösung gleich μ_2, das von $2\,Hg$ im Quecksilber gleich μ_1, dann wird die Änderung des thermodynamischen Potentials pro Grammion sein:

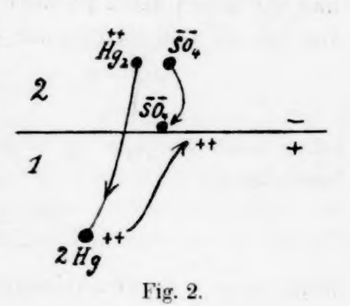


Fig. 2.

$$\mu_1 - \mu_2;$$

es wird also, da an jedes Grammion $2\,\varepsilon_0$ elektrische Einheiten gebunden sind, die Änderung des thermodynamischen Potentials für den Übergang von einer Menge $Hg_2^{\cdot\cdot}$, die mit de elektrische Einheiten übereinstimmt, sein:

---

[1]) Diese Zeitschr. **25,** 265 (1898); **28,** 257 (1899); **36,** 664 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **32,** 433 (1900).

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{2\varepsilon_0} de. \qquad (a)$$

Ist ferner V_2 das elektrische Potential der Lösung und V_1 das vom Quecksilber, dann wird die elektrische Energieänderung zufolge des Überganges von de elektrischen Einheiten durch die Grenzschicht betragen:

$$(V_1 - V_2) de. \qquad (b)$$

Endlich ist noch ein Umstand zu berücksichtigen, und hierauf ist bis jetzt nicht genügend geachtet worden. Sobald nämlich ein $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion aus der Lösung zum Quecksilber übergegangen ist, wird ein überzähliges SO_4''-Ion (oder entsprechend zwei überzählige Cl'-Ionen) zur Grenzschicht gehen, indessen im Quecksilber die frei gewordenen positiven Elektronen gleichfalls die Grenzschicht aufsuchen werden. Es haben also in der Grenzschicht Veränderungen statt. Ist φs die sogenannte Kapillarenergie (s ist die Grösse der Oberfläche), so wird diese durch das Fortführen von SO_4''- (bez. Cl'-) Ionen aus dem Inneren der Lösung zur Grenze verändert. Für einen Transport einer Menge SO_4''-Ionen, die de elektrischen Einheiten entspricht, wird die Änderung sein:

$$\frac{\partial(\varphi s)}{\partial e} de, \qquad (c)$$

und wir haben daher für die Gleichgewichtsbedingung durch Vereinigung von (a), (b) und (c) folgende Gleichung:

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{2\varepsilon_0} + (V_1 - V_2) + \frac{\partial(\varphi s)}{\partial e} = O,$$

oder, wenn wir $\mu_2 - \mu_1 = \mu_{12}$ nennen und $V_2 - V_1$ wie oben mit Δ bezeichnen:

$$\frac{\mu_{12}}{2\varepsilon_0} + \Delta - \frac{\partial\varphi}{\partial\omega} = O, \qquad (2)$$

worin $\omega = \frac{l}{s}$ die Oberflächendichte der Ladung von der Grenzschicht ist.

Wären wir von der Vorstellung ausgegangen, dass das Quecksilber negativ ist, die Lösung positiv (bei äusserst geringer Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen ist dies der Fall), dann hätten wir im Quecksilber an der Grenzschicht negative Elektronen gehabt und in der Lösung an Stelle von SO_4''- oder Cl'-Ionen positive $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen. Für die Ableitung der Gleichgewichtsbedingung hätte man dann virtuell $2\,Hg$ plus positive Elektronen vom Quecksilber zur Lösung gehen lassen müssen, wo sich $Hg_2^{\cdot\cdot}$ gebildet hätte. Die überzähligen negativen Elektronen gehen dann im Quecksilber nach der Grenzfläche, während die gebildeten $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung dahin gehen. Wir hätten dann bekommen:

$$\frac{\mu_2 - \mu_1}{2\,\varepsilon_0} + (V_2 - V_1)\frac{\partial \varphi}{\partial \omega} = 0,$$

wo $\frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$ sich dann auf die Änderung der Anzahl $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Grenzschicht der Lösung bezieht. Der Ausdruck (2) würde dann übergehen in:

$$\frac{\mu_{12}}{2\,\varepsilon_0} + \varDelta + \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} = 0. \tag{2 bis}$$

Wir wollen darauf achten, dass sowohl in (2) als auch in (2 bis) die Oberflächendichte ω der Ladung immer positiv gerechnet werde. $\varDelta$ kann positiv oder negativ sein, aber ω ist immer positiv.

Die Formel (2) findet man in anderer Form und auf einigermassen andere Weise abgeleitet bereits bei Planck[1]). Wir werden sehen, von welcher Bedeutung der Hilfsausdruck $\frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$ für die Erklärung der Asymmetrie der Elektrokapillarkurve ist.

Ehe wir nun weiter gehen, um γ als Funktion von $\varDelta$ auszudrücken, wollen wir noch angeben, wie aus (2) der von Nernst gewonnene Ausdruck abgeleitet werden kann. Dazu wird der Ausdruck $\frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$, dessen Wert im Vergleiche mit den beiden anderen Ausdrücken meistens gering ist, vernachlässigt. Wir finden dann:

$$\varDelta = -\frac{\mu_{12}}{2\,\varepsilon_0}.$$

Für μ_{12} aber kann man schreiben:

$$\mu_{12} = \mu_2 - \mu_1 = (\mu_2' + RT\log c) - \mu_1,$$

worin bei verdünnten Lösungen μ_2' von der Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen unabhängig sein wird [wie wir oben bereits bemerkten, ist Hg_2SO_4 (oder Hg_2Cl_2) so wenig löslich, dass ihre Lösungen immer äusserst verdünnt sein werden].

Schreibt man dann:

$$\mu_1 - \mu_2' = RT\log C,$$

dann wird:

$$\mu_{12} = RT\log\frac{c}{C},$$

und somit:

$$\varDelta = \frac{RT}{2\,\varepsilon_0}\log\frac{C}{c}, \tag{2a}$$

die bekannte Formel von Nernst. Diese stellt daher $\varDelta$ dar in Abhängigkeit von der Konzentration c der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung. C ist eine Konstante.

---

[1]) Wied. Ann. **44**, 385 (1891).

Drückt man Δ in Volt aus, dann wird bei Einführung Briggscher Logarithmen der Vorfaktor gleich 0·0002, so dass wir alsdann bekommen:

$$\Delta = 0{\cdot}0001\, T \log^{10} \frac{C}{c}. \tag{2b}$$

Für Quecksilber ist die Grösse C bei 18° gleich $10^{-33{\cdot}7}$, wenn man nämlich bei normaler Konzentration der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen $c = 1$ nimmt. Man erhält so für den Potentialunterschied bei normalen Lösungen ($T =$ 291·2°): $\Delta = 0{\cdot}0291 \times -33{\cdot}7 = -0{\cdot}980$ Volt, wie von Neumann u. a. gefunden wurde. (Bei der äusserst geringen Konzentration des Hg_2Cl_2 in $^1/_{10}$-norm. KCl-Lösung wird $\Delta = -0{\cdot}616$ Volt. Ostwald.)

Aus der Formel (2a) ersieht man unmittelbar, dass Δ sein Vorzeichen ändern wird, wenn $c = C$, also 10^{-34}-normal wird.

III. Berechnen wir nun die Grösse der Oberflächenspannung γ als Funktion von Δ oder ω. Wir lassen dazu die Oberfläche s sich virtuell um ds vergrössern. In diesem Stück muss also ein neuer Oberflächenzustand geschaffen werden. Wir nannten oben φ die totale dabei stattfindende Vergrösserung der thermodynamischen Energie pro Oberflächeneinheit, so dass für eine Vergrösserung um ds die Energieänderung dargestellt wird durch:

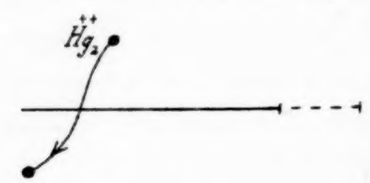


Fig. 3.

$$\varphi ds. \tag{a}$$

Damit aber in diesem φds auch die Bildung einer neuen Doppelschicht einbegriffen ist, muss Gelegenheit dazu gegeben werden, wodurch zunächst die erforderliche Menge $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen aus der Lösung nach dem Quecksilber übergehen kann. (Wir setzen wieder vorerst das Quecksilber positiv, die Lösung negativ.) Dadurch werden in der Lösung SO_4''-Ionen oder Cl'-Ionen frei, und im Quecksilber positive Elektronen, die dann nach der neuen Grenzfläche gehen können. Die gesamte, dazu erforderliche Menge $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen ist offenbar diejenige, welche ωds elektrischen Einheiten entspricht. Wir sahen aber in Abschnitt II, dass für den Übergang von de elektrischen Einheiten die Energieänderung ist (jetzt (a) und (b) allein gerechnet):

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{2\varepsilon_0} de + (V_1 - V_2) de,$$

so dass für den Übergang von ωds Einheiten diese Grösse betragen wird:

$$-\omega\left(\frac{\mu_{12}}{2\varepsilon_0}+\Delta\right)ds.$$

Nach (2) kann dafür weiter auch geschrieben werden:

$$-\omega\frac{\partial\varphi}{\partial\omega}ds. \tag{b}$$

Zur Bildung der elektrischen Doppelschicht (Quecksilber positiv, Lösung negativ) ist ferner nötig eine (negative) elektrische Energie ωds $(V_2 - V_1)$, nämlich:

$$\varphi ds.\Delta, \tag{c}$$

so dass wir durch Zusammenfassung von (a), (b) und (c), wenn die mechanische Energie, welche den genannten Veränderungen das Gleichgewicht halten muss, durch γds dargestellt wird, zu dem Schlusse gelangen:

$$\gamma = \varphi - \omega\frac{\partial\varphi}{\partial\omega} + \omega\Delta.$$

Da ω immer positiv ist, so ist ferner in unserem Falle (Quecksilber positiv, Lösung negativ):

$$\Delta = -k\omega$$

zu setzen, und man gelangt daher zu:

$$\gamma = \varphi - \omega\frac{\partial\varphi}{\partial\omega} - k\omega^2, \tag{3}$$

und nicht einfach: $\gamma = \varphi - k\omega^2,$

wie in der alten Theorie, worin nicht auf die Veränderung der Grenzschicht geachtet wurde. Wäre das Quecksilber negativ gewesen, die Lösung positiv, dann wäre in der oben stehenden Ableitung — da wir nunmehr, um die Bildung der neuen Doppelschicht möglich zu machen, 2 *Hg* plus positive Elektronen nach der Lösung übergehen lassen, wo Hg_2'' gebildet wird — der Anteil (b) entstanden aus:

$$\omega\left(\frac{\mu_{12}}{2\varepsilon_0}+\Delta\right)ds.$$

Aber nach (2a) würde dieses doch wieder gleich $-\omega\frac{\partial\varphi}{\partial\omega}ds$ geworden sein, so dass dieser Ausdruck ganz unverändert bleibt. Die (negative) elektrische Energieänderung wird jedoch jetzt:

$$\omega ds(V_1 - V_2),$$

d. h. gleich: $-\omega ds.\Delta,$

worin jedoch jetzt Δ positiv gleich $k\omega$ ist, so dass wir zum Schlusse die Gleichung (3) ganz unverändert wiedererhalten.

Diese Gleichung gilt also ganz allgemein, sowohl für den Fall, dass in der Lösung an der Grenzschicht negative SO_4''- oder Cl'-Ionen

vorhanden sind, als auch für den Fall, dass sich da positive $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen befinden. Aber — und dies ist hier sehr belangreich — der Ausdruck $\omega \frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$ wird in beiden Fällen nicht denselben Wert haben bei gleichen Werten von ω. Es wäre ja ganz zufällig, wenn die Energieänderung in der Grenzschicht infolge der Hinzufügung einer unendlich kleinen Menge $Hg_2^{\cdot\cdot}$ dieselbe wäre als infolge der Hinzufügung einer äquivalenten Menge SO_4'' oder Cl'. Dies ist denn auch in der That nicht der Fall. Die Versuche lehren sehr deutlich, dass die Kurve, welche durch (3) dargestellt wird, nicht symmetrisch zu beiden Seiten des Punktes, wo $\omega = 0$ ist, und dass die Kurve nicht aus einer einzigen durchgehenden Parabel besteht, sondern aus zwei ganz verschiedenen Parabelstücken, die bei $\omega = 0$ sich aneinander schliessen, und wovon allein der aufsteigende Ast (Quecksilber positiv, Lösung negativ) dicht bei der Stelle, wo $\omega = 0$ ist (also nicht bei $\omega = 0$), ein Maximum zeigt.

Um dies näher auseinander zu setzen, müssen wir jedoch erst zusehen, welche Funktion die Grösse φ von der Grösse ω darstellt.

IV. Bedenken wir zu dem Zwecke, dass φ eigentlich das Überwiegen des thermodynamischen Potentials in der Grenzschicht gegenüber dem im Quecksilber und der Lösung darstellt. Man wird also in jedem Falle schreiben können:

$$\varphi = (\varphi_0 + \alpha\omega + \beta\omega^2 + \cdots) + A\omega \log c,$$

worin c die Konzentration der SO_4''- oder Cl'-Ionen in der Grenzschicht, oder — nach der Zeichenumkehrung von A — die der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen ist. Verteilt sich die Ladung so, dass diese ziemlich tief in die Grenzschicht vordringt, wie es nach den Versuchen der Fall zu sein scheint, wenn $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung die positive Ladung bilden (das Quecksilber ist alsdann negativ), dann wird A positiv ausfallen. Dies ist also der Fall bei dem absteigenden Aste der Elektrokapillarkurve. Wenn aber die Ladung mehr an der Oberfläche der Grenzschicht bleibt, wie es der Fall zu sein scheint, wenn SO_4''- oder Cl'-Ionen in der Lösung die negative Ladung bilden (das Quecksilber ist alsdann positiv), dann ist A negativ. Dies sieht man denn auch bei dem aufsteigenden Aste verwirklicht.

Schreiben wir für c jetzt $a\omega$, dann wird:

$$\omega \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} = (\alpha\omega + 2\beta\omega^2 + \cdots) + A\omega \log a\omega + A\omega,$$

und daher geht unsere Gleichung (3) über in:

$$\gamma = \varphi_0 - A\omega - (k+\beta)\omega^2 \text{ [1]}. \tag{4}$$

Das ist die genaue Gleichung der Elektrokapillarkurve, und wir werden im folgenden für die beiden Hälften der Kurve — links und rechts von dem Punkte, wo $\omega = 0$ wird — die Werte von φ_0, A und $k+\beta$ besprechen.

Das Maximum tritt offenbar in einem der Äste auf, wenn:

$$\omega_m = -\frac{A}{2(k+\beta)}$$

ist. Da $k+\beta$ immer positiv ist, tritt dies einzig ein (ω muss positiv sein), wenn A negativ ist, also allein beim aufsteigenden Aste. Der Wert von diesem Maximum ist ferner gegeben durch:

$$\gamma_m = \varphi_0 + \frac{A}{4(k+\beta)}.$$

Bevor wir dazu übergehen, eine Versuchsreihe von Smith einer Berechnung zu unterziehen, werden wir erst die Gleichung (4) in eine Form bringen, worin nicht ω, sondern die elektromotorische Kraft E des eingeschalteten Elementes auftritt.

Zufolge Gleichung (1) ist nämlich:

$$\varDelta = \varDelta_0 + E.$$

Für den absteigenden Zweig ist darin ($\varDelta$ positiv):

$$\varDelta = k\omega,$$

so dass wir für (4) schreiben können:

$$\gamma = \varphi_0 - A\frac{\varDelta}{k} - (k+\beta)\frac{\varDelta^2}{k^2},$$

daher:

$$\gamma = \varphi_0 - \frac{A}{k}(\varDelta_0 + E) - \frac{k+\beta}{k^2}(\varDelta_0 + E)^2. \tag{a}$$

Für den aufsteigenden Ast ist ($\varDelta$ negativ):

$$\varDelta = -k\omega,$$

so dass nun erhalten wird:

$$\gamma = \varphi_0 + \frac{A}{k}(\varDelta_0 + E) + \frac{k+\beta}{k^2}(\varDelta_0 + E)^2. \tag{b}$$

Beim Ausführen findet man:

$$\gamma = \left[\varphi_0 \mp \frac{A}{k}\varDelta_0 - \frac{k+\beta}{k^2}\varDelta_0^2\right] + \left[-2\frac{k+\beta}{k^2}\varDelta_0 \mp \frac{A}{k}\right]E - \frac{k+\beta}{k^2}E^2, \tag{5}$$

[1]) In dieser Gleichung ist φ_0 noch eine Funktion von der Konzentration des Elektrolyten, was auch aus den Versuchen von Smith hervorgeht. Siehe u. a. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chem. (2. Aufl.) **1**, 531 ff; Euler, Diese Zeitschr. **28**, 625 (1899); **39**, 564 (1901).

worin das oberste Zeichen sich auf den absteigenden, das untere auf den aufsteigenden Ast bezieht. Dieser Ausdruck ist also von der Form:

$$\gamma = a + bE - cE^2, \tag{6}$$

worin wir die Koëffizienten a, b und c feststellen werden.

Ich wählte dazu eine Versuchsreihe von Smith[1]) mit $^1/_{10}$-norm. KCl als Elektrolyt. Die Konzentration des darin gelösten Hg_2Cl_2 ist äusserst gering, und der Potentialunterschied zwischen Lösung und Quecksilber ist bei dieser Normalelektrode sehr genau bekannt (Ostwald[2]), nämlich:

$$\varDelta_0 = -0{\cdot}616 \text{ Volt}.$$

Die Stelle, wo ω (oder $\varDelta$) gleich wird, ist somit leicht zu bestimmen. Ohne Zweifel folgt aus $\varDelta = \varDelta_0 + E$, dass alsdann:

$$E = -\varDelta_0 = 0{\cdot}616 \text{ Volt}$$

sein muss. Nun ist in den Versuchen von Smith E in solchen Einheiten ausgedrückt, dass $E = 500$ übereinstimmt mit 0·102 Volt. Der Wert 0·616 Volt = 6·04 × 0·102 Volt ergiebt also bei Smith:

$$E = 6{\cdot}04 \times 500 = \underline{\underline{3020.}}$$

V. Für die Berechnung des absteigenden Astes haben wir also allein die Werte von E in Betracht zu ziehen, welche grösser als 3020 sind. Daraus berechnete ich:

$$a = 29{\cdot}766$$

$$b = \frac{0{\cdot}8318}{0{\cdot}102}$$

$$c = \frac{0{\cdot}090}{(0{\cdot}102)^2}.$$

Dass diese Werte in der That den absteigenden Ast mit grosser Genauigkeit wiedergeben, lehrt die folgende Tabelle:

Tabelle 1.

E	λ berechnet	γ gefunden	Differenz
3000 = 6 × 0·102 Volt	29·77 + 4·99 − 3·24 = 31·52	31·41	+ 0·11
3500 = 7 „	+ 5·82 − 4·41 = 31·18	31·20	− 0·02
4000 = 8 „	+ 6·65 − 5·76 = 30·66	30·70	− 0·04
4500 = 9 „	+ 7·48 − 7·29 = 29·97	29·99	− 0·02
5000 = 10 „	+ 8·32 − 9·00 = 29·09	29·10	− 0·01
5500 = 11 „	+ 9·15 − 10·89 = 28·03	28·00	+ 0·03
6000 = 12 „	+ 9·98 − 12·96 = 26·79	26·72	+ 0·07
6500 = 13 „	+ 10·81 − 15·21 = 25·37	25·33	+ 0·04
7000 = 14 „	+ 11·65 − 17·64 = 23·78	23·79	− 0·01
7500 = 15 „	+ 12·48 − 20·25 = 22·00	22·00	± 0·00
8000 = 16 „	+ 13·31 − 23·04 = 20·04	20·01	+ 0·03
8500 = 17 „	+ 14·14 − 26·01 = 17·90	17·90	± 0·00
9000 = 18 „	+ 14·97 − 29·16 = 15·58	15·60	− 0·02

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 460. 467 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **35**, 335 (1900).

Die Formel (6) giebt also mit den angegebenen Werten von a, b und c den absteigenden Ast mit ungewöhnlicher Genauigkeit wieder. Rechnen wir den Wert bei $E = 3000$, der nach dem oben Gesagten nicht mehr zu dem absteigenden Aste gehört, nicht mit, dann ist die Abweichung nirgends grösser als $^1/_6\,^0/_0$, ein einziges Mal allein (bei $E = 6000$) ist die Abweichung $^1/_4\,^0/_0$.

Setzt man in Gleichung (6) für E den Wert $6{\cdot}04 \times 0{\cdot}102$, dann erhält man γ bei $\omega = 0$, d. h. φ_0. Wir finden dann:

$$\varphi_0 = \underline{\underline{31{\cdot}508}}.$$

Um ferner $\frac{A}{k}$ und $\frac{k+\beta}{k^2}$ zu berechnen, haben wir durch Kombination von (5) und (6):

$$\frac{k+\beta}{k^2} = c = \frac{0{\cdot}090}{(0{\cdot}102)^2} = \underline{\underline{8{\cdot}651.}}$$

$$-2\frac{k+\beta}{k^2}\Delta_0 - \frac{A}{k} = b = \frac{0{\cdot}8318}{0{\cdot}102}.$$

Die letztere Gleichung ergiebt unter Berücksichtigung, dass $\Delta_0 = -0{\cdot}616$ ist:

$$\frac{A}{k} = 2\times\frac{0{\cdot}090}{(0{\cdot}102)^2}\times 0{\cdot}616 - \frac{0{\cdot}8318}{0{\cdot}102}$$
$$= 10{\cdot}658 - 8{\cdot}155 = \underline{\underline{2{\cdot}503.}}$$

Wir haben nicht nötig, darauf hinzuweisen, dass (wegen der Art der Berechnung von φ_0) die Gleichsetzung des ersten Ausdruckes von (5) mit $a = 29{\cdot}766$ für $\frac{A}{k}$ einen identischen Wert liefert.

Für den absteigenden Ast können wir also schreiben:
entweder zufolge (6):

$$\gamma = 29{\cdot}766 + \frac{0{\cdot}8318}{0{\cdot}102}E - \frac{0{\cdot}090}{(0{\cdot}102)^2}E^2$$

oder zufolge (4):

$$\underline{\underline{\gamma = 31{\cdot}508 - 2{\cdot}503\,\Delta - 8{\cdot}651\,\Delta^2,}} \qquad (7)$$

wenn wir für $k\omega$ wiederum Δ schreiben (Δ ist positiv).

Für die Berechnung des aufsteigenden Astes müssen wir die Werte für E von 0 bis mit 3000 in Betracht ziehen. Ich berechnete daraus als die wahrscheinlichsten Werte:

$$a = 25{\cdot}456,$$
$$b = \frac{2{\cdot}153}{0{\cdot}102},$$
$$c = \frac{0{\cdot}1906}{(0{\cdot}102)^2}.$$

Man sieht unmittelbar, dass hier ein ganz anderer Parabelast vorliegt als bei dem absteigenden Aste der Elektrokapillarkurve. b ist beinahe dreimal, c reichlich zweimal so gross. Der aufsteigende Ast verläuft somit — und das lehren alle Versuche — steiler als der absteigende.

Prüfen wir zunächst wiederum die gefundenen Werte für a, b und c an dem Experiment. Wir werden sofort gewahr, dass die experimentellen Daten bei dem aufsteigenden Aste erstens gering an Anzahl sind und zweitens von den Experimentatoren selbst als unsicher gekennzeichnet werden [1]). Nichtsdestoweniger kann die Übereinstimmung ungescheut als genügend bezeichnet werden.

Tabelle 2.

E	γ berechnet	γ gefunden	Differenz
$0 = 0 \times 102$ Volt	$25{\cdot}46 + 0{\cdot}00 - 0{\cdot}00 = 25{\cdot}46$	24·78 ?	+ 0·68 ?
$500 = 1$ „	$+ 2{\cdot}15 - 0{\cdot}19 = 27{\cdot}42$	27·40	+ 0·02
$1000 = 2$ „	$+ 4{\cdot}31 - 0{\cdot}76 = 29{\cdot}00$	29·00	± 0·00
$1500 = 3$ „	$+ 6{\cdot}46 - 1{\cdot}72 = 30{\cdot}20$	30·20	± 0·00
$2000 = 4$ „	$+ 8{\cdot}61 - 3{\cdot}05 = 31{\cdot}02$	30·65 ?	+ 0·37 ?
$2500 = 5$ „	$+ 10{\cdot}77 - 4{\cdot}77 = 31{\cdot}46$	31·33	+ 0·13
$3000 = 6$ „	$+ 12{\cdot}92 - 6{\cdot}86 = 31{\cdot}51$	31·41	+ 0·10

Die Werte für $E = 0$ und $E = 2000$, nämlich $\gamma = 24{\cdot}78$ und $\gamma = 30{\cdot}65$, werden von dem Experimentator selbst mit einem Fragezeichen versehen, so dass diese ausser Betracht bleiben (loc. cit. S. 460 und 467). Die grösste Abweichung ist dann also ungefähr $^1/_2$ $^0/_0$. Beachten wir auch, dass für $E = 3020 = 6{\cdot}04 \times 0{\cdot}102$ Volt die berechneten Werte von a, b und c richtig $\gamma = \varphi_0 = 31{\cdot}51$ liefern. Die beiden Parabeln gehen da ineinander über.

Für $\frac{k+\beta}{k^2}$ und $\frac{A}{k}$ wird nun weiter auf dieselbe Weise wie oben gefunden:

$$\frac{k+\beta}{k^2} = c = \frac{0{\cdot}1906}{(0{\cdot}102)^2} = \underline{\underline{18{\cdot}320.}}$$

$$-2\frac{k+\beta}{k}\Delta_0 + \frac{A}{k} = b = \frac{2{\cdot}153}{0{\cdot}102},$$

und daher mit $\Delta_0 = -0{\cdot}616$:

$$\frac{A}{k} = -2 \times \frac{0{\cdot}1906}{(0{\cdot}102)^2} \times 0{\cdot}616 + \frac{2{\cdot}153}{0{\cdot}102}$$
$$= -22{\cdot}570 + 21{\cdot}108$$
$$= \underline{\underline{-1{\cdot}462.}}$$

[1]) Siehe u. a. Smith, loc. cit. 455.

$\frac{A}{k}$ ist somit negativ, d. h. die negative Ladung (Cl'-Ionen) liegt in der Lösung an der Oberfläche der Grenzschicht und nicht, wie bei der positiven Ladung der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen, mehr in deren Tiefe.

Für den aufsteigenden Ast können wir also schreiben:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{entweder:} & \gamma = 25{\cdot}456 + \frac{2{\cdot}153}{0{\cdot}102}E - \frac{0{\cdot}1906}{(0{\cdot}102)^2}E^2 \\ \text{oder:} & \gamma = 31{\cdot}508 - 1{\cdot}462\,\Delta - 18{\cdot}320\,\Delta^2, \end{array}\right\} \quad (8)$$

wenn wir für $k\omega$ schreiben $-\Delta$ (Δ ist hier negativ).

Für die Berechnung des in dem steigenden Aste auftretenden Maximums haben wir aus der ersten dieser Gleichungen $\left(E_m = \frac{b}{2c}\right)$:

$$E_m = \frac{2{\cdot}153}{2 \times 0{\cdot}1906} \times 0{\cdot}102 = 5{\cdot}65 \times 0{\cdot}102 \text{ Volt},$$

d. h.
$$E_m = 5{\cdot}65 \times 500 = \underline{\underline{2820}},$$

während $\gamma_m = a + \frac{b^2}{4c}$ sich ergiebt zu:

$$\begin{aligned} \gamma_m &= 25{\cdot}456 + \frac{(2{\cdot}153)^2}{4 \times 0{\cdot}1906} \\ &= 25{\cdot}456 + 6{\cdot}080 \\ &= \underline{\underline{31{\cdot}54}}. \end{aligned}$$

Bei dem absteigenden Aste giebt es kein Maximum, weil dieses auftreten würde bei einem negativen Werte von Δ, während Δ doch positiv sein muss.

Wir sehen, dass die Stelle des Maximums ($E = 2820$) nicht zusammenfällt mit der Stelle, wo $\omega = 0$ ist ($E = 3020$, siehe oben). Der Unterschied ist nicht gross, aber doch noch $(6{\cdot}04 - 5{\cdot}65) \times 0{\cdot}102$ Volt $=$ 40 Millivolt. Und er kann natürlich bei anderen Beispielen noch grösser sein. Alles hängt dabei von dem Werte von A ab.

Hieraus ergiebt sich nun das genaue Bild der beiden Parabelstücken. Durch punktierte Linien ist angegeben, wie der weitere Verlauf gewesen sein würde, wenn die Äste auf der anderen Seite von $\Delta = 0$ fortgesetzt würden.

Die Abscissen sind die elektromotorischen Kräfte E des eingeschalteten Elementes und wachsen um $500 = 0{\cdot}102$ Volt, also 1×500, 2×500 u. s. w. Der aufsteigende Ast ist AP; er würde, wenn alles nach $\Delta = 0$ dasselbe bliebe, entsprechend PA' weiter gegangen sein. Das Maximum liegt bei M, etwas links von dem Zusammenstosse der beiden Parabelstücken. Der absteigende Ast ist BP und würde längs

PB' weiter gegangen sein. Sein Maximum liegt bei M'. Die wirklich durchlaufene Kurve ist also APB. Die experimentell gefundenen Werte stimmen bei dem Massstabe der nebenstehenden Zeichnung völlig mit den berechneten Werten überein, nur diejenigen, die für $E = 0$ und $E = 4 \times 0{\cdot}102$ (mit Fragezeichen versehen) gefunden wurden, weichen davon ab (in der Zeichnung mit einem Kreuz × angegeben).

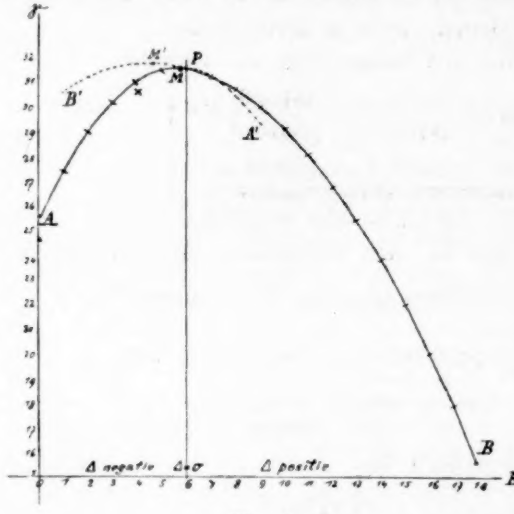


Fig. 4.

Zurückblickend können wir daher das Obenstehende in die folgenden Schlüsse zusammenfassen:

1. Eine genaue theoretische Betrachtung des Kapillarelektrometers lehrt, dass die Oberflächenspannung als Funktion von der Ladung der Doppelschicht nicht durch die einfache Gleichung $\gamma = \varphi_0 - k\omega^2$ wiedergegeben wird, sondern durch die Beziehung:

$$\gamma = \varphi_0 - A\omega - (k + \beta)\omega^2.$$

2. Die Koëffizienten A und β sind nicht gleich bei negativer Ladung der Lösung (Δ negativ) und bei positiver Ladung. Im ersteren Falle ist (bei einer $^1/_{10}$-normalen KCl-Lösung) $k + \beta$ reichlich zweimal so gross als im letzteren Falle, während A im ersteren Falle negativ, im letzteren positiv ist.

3. Die Elektrokapillarkurve besteht aus zwei ganz verschiedenen Parabelstücken, die bei $\Delta = 0$ in einander übergehen, und von denen der aufsteigende Ast viel steiler verläuft als der absteigende Ast.

4. Die aufsteigende Hälfte hat ein Maximum, und dieses Maximum braucht nicht zusammenzufallen mit der Stelle, wo $\Delta = 0$ ist. In unserem Beispiel ist der Unterschied 40 Millivolt.

5. Alle bisher noch unklar gebliebenen Besonderheiten der Elektrokapillarkurve sind damit vollständig erklärt.

6. Das Kapillarelektrometer von Lippmann ist zufolge 4. gänzlich unbrauchbar für die genaue Bestimmung von Potentialunterschieden zwischen Metall und Elektrolyt.

März 1902.

Eine Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle.

Von

F. Haber.

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i./B.)

Dass die Metalle in Quecksilber in Gestalt von Atomen sich lösen, gilt seit den Darlegungen und Messungen von G. Meyer[1]) als eine ausgemachte Sache[2]). Herr G. Meyer hat vor elf Jahren elektrometrisch die Frage geprüft, wieviel Atome die Molekeln des Zinks, Kadmiums, Bleis, Zinns, Kupfers und Natriums enthalten, wenn sie in Quecksilber gelöst sind, und er hat dafür die Zahl 1 gefunden. Dabei hat er eine Prämisse stillschweigend gemacht, die nur gelegentlich zutrifft und oft nicht erfüllt ist, indem er vorausgesetzt hat, das Metall löse sich als solches in Quecksilber.

Es ist aber, um nur einen der Fälle als Beispiel zu nehmen, nicht zweifelhaft, dass Natrium mit Quecksilber zunächst in heftiger chemischer Reaktion Verbindungen bildet, die sich ihrerseits in Quecksilber lösen, und unter denen Hg_6Na und Hg_5Na die meist untersuchten sind. Dies ändert die Theorie sowohl, wie die Deutung der Ergebnisse von G. Meyer. Ich habe mit Herrn Sack an anderer Stelle[3]) schon beiläufig darauf verwiesen. Der allgemeine Fall für die Lösung eines Metalls M in

---

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 477 (1891).

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**², 862. — Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie 1902, S. 201. — Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie. — Haber, Grundriss der techn. Elektrochemie.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 245 (1902). Die Litteratur der Natrium-Quecksilberverbindungen, welche zugleich diejenige einer Reihe anderer Quecksilbermetallverbindungen ist, findet sich dort zusammengestellt. Von anderen neueren Arbeiten seien erwähnt: Fay und North, Americ. Chem. Journ. **25**, 216. — Kurnakow und Puschin, Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 86. — Schürger, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 425. — Willows, Phil. Mag. (5) **48**, 433. — Langbein, Dissertation Königsberg 1900. — Ogg, Diese Zeitschr. **27**, 285 (1898).

Quecksilber ist danach das Auftreten einer Verbindung $Hg_m M_n$, die sich in überschüssigem Quecksilber löst, und es ist eine spezielle und nicht generell erfüllte Bedingung, dass m = Null ist. Eine Konzentrationskette, bestehend aus:

$Hg_m M_n$ konz. in Hg | M-Salz | $Hg_m M_n$ verd. in Hg

hat nicht die von G. Meyer entwickelte Formel:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c}{c'}, \tag{1}$$

wo c und c' die verglichenen Konzentrationen an gelöstem Metall M, und n die Wertigkeit von M in Quecksilber ist. Wenn trotzdem selbst bei dem Falle des Natriumamalgams diese Formel (1) sich durch Meyers Messungen bestätigt findet, so lehrt eine nähere Betrachtung, dass die berichtigte Formel, die später hier gegeben wird, in dem Intervall der Konzentrationen, welches Meyer untersucht hat, nur sehr kleine Abweichungen von (1) erwarten lässt, und dass diese Abweichungen in die Fehlergrenzen der Meyerschen Experimente fallen[1]).

Es liegt also so, dass die Amalgame, welche Meyer studiert hat, durchweg die Metalle entweder in atomistischer Form oder als Verbindungen $Hg_m M$ enthalten. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten erlauben sie nicht. Dagegen sind Verbindungen $Hg_m M_n$ ($n > 1$) und Molekküllösungen M_n ($n > 1$) durch sie ausgeschlossen. Wenn es gelingt, Amalgamkonzentrationsketten bis auf weniger als 0·1 Millivolt sicher zu messen, so ist es hingegen wohl möglich, durch Messung der Kräfte solcher Ketten die Konstitution der in den Amalgamen vorliegenden Gebilde, also die Existenz von Verbindungen $Hg_m Na$, die ihrerseits in Quecksilber gelöst sind, und den Wert m aus elektrometrischen Daten sicher zu stellen. Die Vorstellung aber von der aus Meyers Messungen

[1]) Dasselbe gilt von den Messungen Schoellers (Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 259). — Hamilton P. Cady, dessen Abhandlung ich nur aus dem ausführlichen Referat in Jahrbuch für Elektrochemie von Nernst und Borchers 6, 160 (1900) kenne, arbeitet mit Amalgamen von höherem Natriumgehalt und findet die Verdünnungswärme erheblich. Er benutzt deshalb die stets gültige Formel von Helmholtz:

$$E = q + T\frac{dE}{dT}.$$

Aber indem er für $T\frac{dE}{dT}$ den Wert $0{\cdot}002 \frac{T}{n} \log \frac{c}{c'}$ einführt, vernachlässigt er gleich den Herren G. Meyer und Schöller die Existenz der Natriumhydrargyrate. Seine Ergebnisse lehren indessen, dass es nicht möglich ist, mit Natriumamalgamen Konzentrationsketten herzustellen, bei welchen das zweite Klammerglied der Formel (2) dieser Mitteilung einen Wert annimmt, der bei gröberen Messungen deutlich hervortritt.

bewiesenen generellen Einatomigkeit der Metalllösungen in Quecksilber muss verlassen werden. Ich betrachte nun den Gegenstand formelmässig beim Natriumamalgam.

Meyer denkt sich ein Mol Natrium auf zwei verschiedene reversible Weisen vom konzentrierten zum verdünnten Amalgam übergehend, einmal auf elektrischem Weg mit Gewinn der Arbeit EnF, dann auf osmotischem Weg mit dem gleichen Arbeitsgewinn A. Letzterer wird folgendermassen berechnet.

1. Von dem konzentrierten Amalgam wird jenes Volum $v = \frac{1}{c}$ abgezweigt, in dem 1 Mol Natrium ist. Zu der abgezweigten Masse lässt man unter Leitung maximaler Arbeit Quecksilber zutreten, bis das Volum v' und demgemäss die Konzentration $\frac{1}{c'}$ geworden ist.

$$\text{Arbeit} = RT \ln \frac{c}{c'} \cdot$$

2. Das Volum v' fügt man zu der sehr gross gedachten Masse des verdünnten Amalgams hinzu und presst dann osmotisch ein gleiches Volum reines Quecksilber aus, wozu Arbeit verbraucht wird.

$$\text{Arbeit} = -p'v' = -RT.$$

3. Das Volum v an reinem Quecksilber lässt man von dem konzentrierten Amalgam unter Leistung der maximalen Arbeit aufnehmen.

$$\text{Arbeit} = pv = RT.$$

Die drei Stufen 1., 2., 3. ergeben den reversiblen Übergang eines Mols Natrium vom konzentrierten zum verdünnten Amalgam. Die Arbeitswerte für 2. und 3. geben zusammen Null, und so bleibt für die Übergangsarbeit:

$$A = RT \ln \frac{c}{c'} = EnF,$$

was bei Auswertung von R im elektrochemischen Masse direkt zur Formel (1) führt.

Ist nun Natrium als $Hg_m Na_n$ im Quecksilber gelöst, so muss den drei Vorgängen 1., 2., 3. noch ein vierter hinzugefügt werden. Diese drei Vorgänge würden nämlich 1 Mol $Hg_m Na_n$ von dem konzentrierten zum verdünnten Amalgam schaffen. Beim elektrischen Vorgang aber geht nur das Natrium auf der einen Seite in Ionen über, während es auf der anderen Seite aus dem Ionenzustand unter Bildung von $Hg_m Na_n$ in das verdünnte Amalgam eintritt. Der elektrische Übergang von nNa, der die Arbeit EnF liefert, wird also mit dem osmotischen Weg im Resultat nur gleich, wenn wir an die Vorgänge 1., 2., 3. noch die reversible Auspressung von mHg aus dem verdünnten und die reversible

Aufsaugung von $m\,Hg$ durch das konzentrierte Amalgam knüpfen. Da 1 Mol Quecksilber 14·74 ccm entspricht, so erfordert jenes die Arbeit von $m \,.\, 0{\cdot}01474\, p'$ Literatmosphären. Dieses leistet $m \,.\, 0{\cdot}01474\, p$ Literatmosphären, wo p und p' die osmotischen Drucke des Amalgams $Hg_m Na_n$ im Quecksilber sind. Beides vereint ergiebt $m \,.\, 0{\cdot}01474\,(p - p')$ Literatmosphären. Setzen wir für p und p' die Werte RTc und RTc', welche ihnen gleich sind, und bei denen c und c' nun die Konzentrationen (Mole / Liter) bedeuten, so erhalten wir jetzt:

$$A = RT \ln \frac{c}{c'} + m \,.\, 0{\cdot}01474\, RT(c - c') = EnF.$$

Das giebt dann mit Auswertung von R im elektrischen Masse:

$$E = \frac{RT}{n}\left[\ln \frac{c}{c'} + m \,.\, 0{\cdot}01474\,(c - c')\right]. \qquad (2)$$

Führen wir dekadische Logarithmen ein, und setzen wir für n den Wert 1, für m den Wert 6 gemäss der Thatsache, dass Hg_6Na das bei gewöhnlicher Temperatur stabile Natriat des Quecksilbers ist, so kommt:

$$E = 0{\cdot}1983 \,.\, 10^{-3}\, T\left[\log^{10} \frac{c}{c'} + 0{\cdot}039\,(c - c')\right]. \qquad (3)$$

Um die Daten von G. Meyer, der c nicht in Molen pro Liter, sondern in Grammen gebundenen Natriums pro 1 g Quecksilber giebt, zu berechnen, formen wir den Ausdruck in Berücksichtigung der Thatsache um, dass $^1/_1$-norm. Amalgam 23·05 g Na auf 13·595 kg Hg enthält, und erhalten:

$$E = 0{\cdot}1983 \,.\, 10^{-3}\, T\left[\log^{10} \frac{c}{c'} + 23{\cdot}0\,(c_M - c_M')\right]^{1)}, \qquad (4)$$

wo c_M und c_M' die Meyerschen Werte, nämlich die Gramme Natrium pro Gramm Quecksilber sind. Im ersten Gliede tritt nur das Konzentrationsverhältnis $\frac{c}{c'}$ auf, so dass die Einheit dort willkürlich ist.

Ich gebe nun die Meyerschen Messungen, berechnet nach (1) und nach (4). Man wird erkennen, dass der Wert des zweiten Klammergliedes ganz in die Messfehler fällt.

T	c_M	c_M'	Volt gef.	Volt ber. nach 1	Volt ber. nach 4	Differenz der beiden Berechnungen
293·2	0·0003325	0·0000953	0·0327	0·0315	0·0318	0·0003
291·5	0·0002820	0·0000982	0·0248	0·0265	0·0267	0·0002
285·0	0·0002282	0·0001006	0·0174	0·0196	0·0198	0·0002

[1]) Der Faktor 23·0 ist $= \frac{13595}{23{\cdot}05} \cdot 0{\cdot}039$.

Das konzentrierteste der Amalgame von Meyer enthält 0·03325 % *Na*. Der Sättigungsgrenze für Hg_6Na bei Zimmertemperatur würde knapp die zwanzigfache Konzentration entsprechen. Annähernd so weit müsste man gehen, um in diesem Fall dem zweiten Glied in der Klammer eine auffallende Grösse zu geben. Das ist aber durch den Umstand ausgeschlossen, dass die Ableitung nur für verdünnte Lösungen gilt. Ein Amalgam mit 0·188 % *Na* enthält aber schon auf 10 g Hg_6Na 90 g *Hg*, ist also bereits ziemlich konzentriert[1]). Somit lässt sich aus den Meyerschen Messungen zwischen Hg_mNa und *Na* thatsächlich nicht entscheiden. Ausgeschlossen ist die Entscheidung indessen nicht, sobald sehr genaue Werte sich messen lassen.

Die Formel (2) für die Konzentrationskette mit zwei Amalgamen setzt sich, wie man sieht, aus zwei Gliedern zusammen. Das eine entspricht der Überführung von Hg_mNa vom konzentrierten zum verdünnten Amalgam, das andere der Überführung von mHg vom verdünnten zum konzentrierten Amalgam. Ist die erste Hälfte, welche dargestellt wurde durch die Stufen 1., 2., 3. des Kreisprozesses, von Herrn G. Meyer gegeben worden, so ist die andere aus Herrn v. Türins[2]) Ausführungen herzunehmen. Herr v. Türin hat die thermodynamische Formel der Kette:

Quecksilber | Merkurosalz | Amalgam

untersucht. In dieser Kette ist Quecksilber Anode. Pressen wir aus dem sehr gross gedachten Volum des Amalgams jene Anzahl Quecksilbermole — w — reversibel und isotherm aus, die in diesem Amalgam auf 1 Mol gelösten Stoffes, also auf 1 Mol Hg_mNa in unserem Falle, entfallen, so ist dazu die Arbeit:

$$A = RT$$

aufzuwenden. Die beim elektrischen Übergang von w Molen Quecksilber vom reinen Quecksilber zum Amalgam in Merkurolösungen gewonnene Arbeit ist andererseits:

$$A = wEF.$$

Somit folgt, wie v. Türin findet:

$$EF = RT.\frac{1}{w}\cdot \qquad (5)$$

Führen wir statt w die Konzentration c, gerechnet in Mole Hg_mNa pro Liter Quecksilber in (5) ein; so kommt:

---

[1]) Dies ist in bester Übereinstimmung mit dem angezogenen Ergebnis von Cady, nach welchem die Gesetze verdünnter Lösungen für Amalgame ähnlichen Gehaltes ihre Gültigkeit bereits verliehen.

[2]) Diese Zeitschr. 5, 340 (1890) und 7, 221 (1891).

$$w \cdot c = \frac{\text{Mole Quecksilber}}{\text{Mole } Hg_m Na} \cdot \frac{\text{Mole } Hg_m Na}{\text{Liter Quecksilber}} = \frac{1}{0{\cdot}01474}.$$

Der Wert $\frac{1}{0{\cdot}01474} = 68$ giebt nämlich die Anzahl der Mole Hg, jedes zu 200·3 g gerechnet, im Liter Quecksilber, der 13595 g wiegt.

Somit ergiebt sich:

$$EF = 0{\cdot}01474\, RTc. \tag{6}$$

Wir denken uns nun zwei solcher Ketten. In jeder von beiden ist Quecksilber Anode, aber das als Kathode dienende Amalgam hat in der einen die Konzentration c, in der anderen c'. Die Formel (6) gilt für jede von beiden Ketten, nur dass zur Konzentration c der Wert E, zur Konzentration c' aber E' gehört. Schalten wir beide Amalgame gegeneinander, so erhalten wir demgemäss:

$$(E - E')F = E_{(c-c')}F = 0{\cdot}01474\, RT(c - c'). \tag{6a}$$

Wenn wir uns nun den realen Vorgang in der Amalgamkonzentrationskette, der im Übergang von $1\, Na$ vom konzentrierteren zum verdünnteren Amalgam besteht, ersetzt denken durch zwei irreale Vorgänge, nämlich durch den elektrischen Transport von $1\, Hg_m Na$ vom konzentrierten zum verdünnten Amalgam und durch den elektrischen Rücktransport von $m Hg$ vom verdünnten zum konzentrierten Amalgam, so ist das Resultat das gleiche wie beim realen Vorgang. Diese beiden irrealen Vorgänge liefern:

$\alpha.\ E(m+1)F = RT \ln \frac{c}{c'}$ Formel von Meyer,

$\beta.\ -mEF = m\, 0{\cdot}01474\, RT(c - c')$ Formel von v. Türin

$$EF = RT \ln \frac{c}{c'} + m\, 0{\cdot}01474\, RT(c - c') \quad \text{Formel (2)}^{1)}.$$

Das Minuszeichen im Falle β. stammt daher, dass der positive Strom im Falle β. entgegen wie im Falle α. fliesst. Die Sache liegt also so, dass Meyer wie v. Türin ein Teilglied des allgemeineren Ausdruckes gegeben haben, welches nur in speziellen Fällen sich einzeln realisiert findet[2].

Nun gilt alles dieses für verdünnte Lösungen von $Hg_m Na$. Für

[1]) Der Quotient n erscheint hier auf der rechten Seite nicht mehr, da $n = 1$ durch die Voraussetzung der Ableitung gegeben ist, dass die gelöste Verbindung $Hg_m Na$ ist. F kann wie üblich in R einbezogen werden.

[2]) Die Formel von G. Meyer gilt, wenn das gelöste Metall als solches im Quecksilber vorhanden und unedler als dieses ist. Die Formel von v. Türin gilt für Metalle und für Hydrargyrate, die in Quecksilber gelöst, edler als dieses und mithin nur als quecksilberverdünnende Stoffe zu behandeln sind.

konzentrierte Amalgame rechnet man am besten mit den Dampfdruckbeziehungen. Zwei ungleich konzentrierte Lösungen von $Hg_m Na$ haben gegeneinander eine Potentialdifferenz, die aus dem Ergebnis zweier isothermer Destillationen berechnet werden kann, sobald wir uns den Dampf, der über einem jeden dieser Amalgame ruht, bestehend denken aus Molekülen Quecksilber neben Molekülen $Hg_m Na$. Ist p_1 und p_2 der Dampfdruck des Quecksilbers, π_1 und π_2 jener der Verbindung $Hg_m Na$ bei den beiden verglichenen Amalgammassen, so wird das Resultat des Durchganges von $1 F$ identisch mit der isothermen Destillation von $1 Hg_m Na$ vom höheren Dampfruck π_1 zum niederen π_2 plus der isothermen Destillation von $m Hg$ vom höheren Quecksilberdampfdruck p_2 zum niederen p_1. Nun kann man die Überlegungen von Dolezalek[1], die sich auf Darlegungen von Helmholtz und Nernst aufbauen, anwenden, um die jedenfalls der Messung unzugänglichen Werte von π_1 und π_2 zurückzuführen auf die zugänglichen Werte von p_1 und p_2. Dolezalek hat auf diese Art die Formel für die Potentialdifferenz zweier Bleisammler mit ungleich konzentrierter Säure gefunden. Ich glaube, dass man nicht leicht ein vollkommeres Analogon dazu angeben kann, als die Potentialdifferenz zweier Einzelamalgamelektroden. Ich will deshalb die Fälle nebeneinander stellen.

Zwei Akkumulatoren.

mit den Säurekonzentrationen A und B.

Wasserdampfspannung über $A = p_1$
" " $B = p_2$
Tension von H_2SO_4 " $A = \pi_1$
" " " " $B = \pi_2$

Die elektrische Arbeit bei Gegenschaltung beider Zellen ist

$$EF = Az,$$

wo E die Spannungsdifferenz der beiden Zellen ist. Die isotherme Destillationsarbeit, welche der elektrischen gleich ist, besteht darin, dass 1 Mol H_2SO_4 vom höheren Dampfdruck π_1 zum niederen π_2, 1 Mol H_2O vom höheren Dampfdruck p_2 zum niederen p_1 destilliert.

Bezeichnen w_1 und w_2 die Mole H_2O pro Mol H_2SO_4 für die Säuren A und B, so ist nach Dolezalek, unter Auswertung von π_1 und π_2 durch p_1 und p_2:

Zwei Amalgame

mit den Natriumgehalten A und B.

Hg-Tension über $A = p_1$
" " " $B = p_2$
Tension von $Hg_m Na$ über $A = \pi_1$
" " " " $B = \pi_2$

Die elektrische Arbeit in der Amalgamkette ist

$$EF = Az,$$

wo E die E. M. K. der Amalgamkette ist. Die isotherme Destillationsarbeit, welche der elektrischen gleich ist, besteht darin, dass 1 Mol $Hg_m Na$ vom höheren Dampfdruck π_1 zum niederen π_2, m Mole Hg vom höheren Dampfdruck p_2 zum niederen p_1 destillieren.

Bezeichnen w_1 und w_2 die Mole Hg pro Mol $Hg_m Na$ für die Amalgame A und B, so ist unter Auswertung von π_1 und π_2 durch p_1 und p_2:

[1] Die Theorie des Bleiakkumulators, S. 32. Halle 1901.

$$Az = RT\left(w_2 \ln p_2 - w_1 \ln p_1 - \int_{w_1}^{w_2} \ln p\, dw\right) + RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

$$Az = RT\left(w_2 \ln p_2 - w_1 \ln p_1 - \int_{w_1}^{w_2} \ln p\, dw\right) + mRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$[1].

Da wir die Quecksilberdampfspannungen über Amalgamen noch nicht kennen, so lässt sich die Schlussformel nicht zahlenmässig auswerten. Die Einführung der für verdünnte Lösungen gültigen Beziehungen führt wieder auf Formel (2) für die Amalgamelektroden, während Dolezalek (l. c. Seite 35) für die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier Bleisammler mit ungleich aber stark verdünnter Säure einen unserer Formel ganz analogen Ausdruck findet, nämlich:

$$E - E' = 0{\cdot}1983 \,.\, 10^{-3}\, r\, T\left(\log^{10} \frac{c}{c'} + 0{\cdot}008\,[c - c']\right).$$

Der Buchstabe r bezeichnet die mittlere Anzahl selbständiger Massenteilchen, die ein Mol H_2SO_4 im Konzentrationsintervall von c bis c' liefert.

Zusammenfassung.

1. In dieser Notiz ist gezeigt, dass die Formel der Amalgamkonzentrationskette mit Rücksicht auf das vielfache Vorkommen von Metallquecksilberverbindungen $Hg_m M$, die sich ihrerseits in Quecksilber lösen, anders ausfällt, als man sie bisher angegeben hat. Die neue Form ist als eine Verknüpfung der Formeln von G. Meyer und v. Türin zu bezeichnen und ist völlig analog der Dolezalekschen Formel für die Potentialdifferenz zweier Akkumulatoren mit ungleich, aber stark verdünnter Schwefelsäure. Sie ist mit Meyers Messungen ebenso im Einklang, wie diejenige, nach welcher Meyer seine Messungen berechnet hat.

2. Die Einatomigkeit der Metalle in Quecksilber ist durch die bisher bekannten elektrometrischen Messungen nicht bewiesen. Diese lehren überall nur, dass entweder Einatomigkeit oder Metallquecksilberverbindungen der Form $Hg_m M$ vorliegen.

[1]) Es kommt für die rechte Seite des Ausdruckes wesentlich darauf an, dass beide Glieder beachtet werden. Wenn wir nicht gelöste Metallquecksilberverbindungen, sondern gelöste Metalle in der Amalgamkonzentrationskette vor uns haben, so fällt das zweite Glied fort, und der Ausdruck ist dann nur noch formal verschieden von der Dampfdruckformel, die man im Anschluss an Helmholtz bei v. Türin wie bei Cady findet. Dass es übrigens für die Gültigkeit unseres Ausdruckes in keiner Weise darauf ankommt, ob $Hg_m Na$ wirklich in der Dampfphase existiert, bedarf im Hinblick auf die Ableitung, die Dolezalek ausführlich giebt, wohl kaum der Hervorhebung.

21. Juni 1902.

Studien über die Inversion[1]).

Von

Carl Kullgren.

(Mit 1 Figur im Text.)

I. Inversion durch Salze und durch Erhitzung.

Die Hydrolyse anorganischer Salze von starken Säuren und schwachen Basen ist von mehreren Verfassern[2]) behandelt worden. Schon vor längerer Zeit hatte ich mich mit derselben Frage beschäftigt und habe später über die dabei gewonnenen Resultate eine Mitteilung[3]) geliefert. Bei allen diesen Versuchen ist die Hydrolyse vorzugsweise durch Inversionsversuche bestimmt worden. Da die meisten Salze sehr kleine Mengen H-Ionen abgeben, ist es notwendig, bei hoher Temperatur (80—100°) zu arbeiten, bei welcher Temperatur die Inversion — wie Trevor[4]) zuerst zeigte — ein ausgezeichneter Indikator für H-Ionen ist.

Die Methode hat indessen nicht direkt zum Ziele geführt. Es zeigte sich, dass der Inversionskoëffizient[5]) nicht konstant bleibt, sondern in den meisten Fällen mit der Zeit stark zunimmt. Aus meinen Versuchen bei 85 und 100° scheint hervorzugehen, dass diese Veränderlichkeit nicht in grösserem Masse von der Temperatur abhängt, wiewohl dieselbe bei niederer Temperatur in den meisten Fällen etwas grösser als bei höherer ist[6]).

Die Variationen des Inversionskoëffizienten sind gewöhnlich sehr gross, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, wo ein von Long ausgeführter Inversionsversuch mit Manganchlorür bei 85° und zwei von mir angestellte Versuche mit Kadmiumchlorid bei 85 und 100° zusammengestellt sind.

---

[1]) Aus einer Abhandlung in Bihang till Sv. Vet. Akad. Handl. **27**, Afd. II, Nr. 2, wo sich eine ausführlichere Mitteilung findet.

[2]) Walker und Aston, Journ. of Chem. Soc. 1895, 576. — Long, Journ. of Amer. Chem. Soc. **18**, 120 und 693. — Ley, Diese Zeitschr. **30**, 193 (1899). — Brunner, Diese Zeitschr. **32**, 133 (1900). — Kahlenberg, Davis and Fowler, Journ. of Amer. Chem. Soc. **21**, 1.

[3]) Bihang till Vet. Akad. Handl. **25**, Afd. II, Nr. 2.

[4]) Diese Zeitschr. **10**, 321 (1892).

[5]) Ich verwende den Ausdruck Inversionskoëffizient lieber als Inversionskonstante, da der Faktor gewöhnlich nicht konstant ist.

[6]) Es wird hiermit ein Fehler in der Originalabhandlung korrigiert.

Im folgenden bedeutet:

R die ursprüngliche Drehung,

L die Linksdrehung nach vollständiger Inversion,

A $R+L$,

x die Verminderung der Drehung nach ϑ Minuten,

k den Inversionskoëffizient, aus der Gleichung $k = \frac{1}{\vartheta} \log \frac{A}{A-x}$ mit dekadischen Logarithmen berechnet.

Tabelle 1.

Inversion durch Salze.

1-norm. (Äquiv.) $MnCl_2$			0·5-norm. (Äquiv.) $CdCl_2$.					
$A = 34·84°$. Temp. 85°.			$A = 12·36°$. Temp. 85°.			$A = 12·36°$. Temp. 100°.		
ϑ (Min.)	x	$k \cdot 10^5$	ϑ (Min.)	x	$k \cdot 10^5$	ϑ (Min.)	x	$k \cdot 10^5$
15	0·09	8	120	0·67	22	25	0·86	126
45	0·38	11	235	1·32	21	45	1·58	132
75	0·69	12	365	2·51	27	65	2·40	144
135	2·02	19	470	3·63	32	85	3·11	147
255	4·28	22	585	5·88	48	155	5·90	181
375	9·39	36	685	7·33	57	175	6·53	186
495	13·54	43	915	9·57	71	235	8·71	225
555	15·02	44	1100	11·07	89	260	9·58	248
			1540	11·93	95	290	10·31	269
						350	11·36	310

Die Tabelle zeigt, dass k ganz enorm mit der Zeit zunimmt, und ähnliche Verhältnisse, wenn auch in geringerem Masse, kommen auch bei den meisten anderen Salzen vor. Eine Erklärung für diese Veränderlichkeit von k kennt man nicht.

Es war aus diesem Grunde nicht möglich, genaue Werte für die Hydrolyse der Salze zu bekommen.

Es giebt noch einen anderen Grund, weshalb die Bestimmung der Hydrolyse mittels der Inversionsmethode an Unsicherheit leidet, nämlich den, dass schon Wasser allein bei hoher Temperatur eine möglicherweise nicht zu vernachlässigende Inversion hervorbringt. Ich habe in meiner vorher erwähnten Arbeit einige Mitteilungen darüber geliefert[1]); unter den übrigen Verfassern, welche sich mit der Hydrolyse beschäftigt haben, scheint nur Ley[2]) diese Frage etwas diskutiert zu haben. Es liegen aber von anderer Seite einige Beobachtungen hierüber vor.

Soubeyran[3]) kochte konzentrierte Zuckerlösungen und fand dabei, dass der Zucker invertiert wurde. Die Versuche sind nur von quali-

[1]) Loc. cit. 11. [2]) Loc. cit. 214.

[3]) Journ. Pharm. 1842, 1. u. 89.

tativer Art; der gefundene Inversionsverlauf war sehr unregelmässig. Auch einige andere Verfasser[1]) haben die Verhältnisse der konzentrierten Zuckerlösungen bei Erhitzen studiert, und wie Soubeyran gefunden, dass das Drehungsvermögen des Zuckers dabei abnimmt; genaue Messungen liegen nicht vor.

Trevor, der — wie erwähnt — die Inversionsmethode bei hoher Temperatur zuerst anwandte, um kleine Mengen *H*-Ionen zu bestimmen, prüfte auch die Methode. Er erhitzte reine, verdünnte Lösungen bis 100°, erstreckte aber die Versuchsdauer nur bis auf 80 Minuten, weshalb er zu der Ansicht kam, dass reine Zuckerlösungen durch Erhitzen bis 100° keine Änderung erleiden. Raýman und Šulc[2]) zeigten nachher, dass der Zucker in reinen Lösungen allmählich invertiert wird. Metalle scheinen hierbei eine beschleunigende Wirkung auszuüben, da die Inversion in Metallgefässen im allgemeinen schneller als in Glasgefässen vor sich geht. Die Resultate weichen indessen teilweise ganz enorm voneinander ab. Es scheint übrigens aus ihrer Arbeit hervorzugehen, dass die Versuche in der Weise angestellt wurden, dass in ein und demselben Gefäss eine grössere Menge der Lösung erhitzt wurde, aus welcher die Proben zu verschiedenen Zeiten genommen wurden. Es ist jedoch hier notwendig, jede Probe für sich zu invertieren. In der Weise wie Raýman und Šulc die Versuche ausführten, war es natürlich, dass der von ihnen gefundene Inversionsverlauf in einer glatten Kurve dargestellt werden konnte. Dies sei hervorgehoben, weil die nachfolgenden Versuche keine ähnlichen Verhältnisse zeigen. Es geht indessen aus ihren Versuchen ohne Zweifel hervor, dass die Inversionsgeschwindigkeit mit der Zeit stark wächst. Der in gewöhnlicher Weise berechnete Inversionskoëffizient zeigt dieselbe Veränderlichkeit, wie sie bei den Salzen sich findet[3]). Die nächstliegende Erklärung, dass bei Erhitzung des Zuckers eine Säure entsteht, welche die Inversion immer mehr beschleunigt, konnte von Raýman und Šulc nicht bestätigt werden. „Die Lösungen (im Glasgefäss) wurden bald gelb. Die Färbung rührt von Huminsubstanzen her, welche sich ohne Säureabspaltung bilden.“

Im Zusammenhang mit der Bestimmung der Hydrolyse der Salze habe ich einige Versuche über die Einwirkung des Wassers auf Rohrzucker gemacht. Ich reinigte das Wasser auf verschiedene Weise, fand

---

[1]) Eine Zusammenstellung bei v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten 1895, S. 701.

[2]) Diese Zeitschr. **21**, 481 (1896).

[3]) Vergl. Cohen, Diese Zeitschr. **37**, 69 (1901).

aber in allen Fällen eine nicht unbedeutende Inversion. Die Resultate waren unregelmässig, zeigten aber sämtlich dasselbe Verhältnis, welches von Raýman und Šulc gefunden war, dass nämlich der Inversionskoëffizient mit der Zeit stark zunimmt.

Schon vorher hatte W. A. Smith[1]) einige Mitteilungen über ähnliche Versuche geliefert. Ungeachtet der Anwendung reinen Wassers und reinen Zuckers erhielt er eine ziemlich schnelle Inversion, welche in ihrem Verlaufe grosse Unregelmässigkeit zeigte. Ich gebe hier zwei Parallelserien von Smith wieder.

Tabelle 2.
Inversion der Zuckerlösung durch Erhitzung auf 100°.
$A = 9{\cdot}96°$.

ϑ (Min.)	x	$k.10^6$	ϑ (Min.)	x	$k.10^6$
120	0·12	44	120	0·12	44
240	0·27	50	240	0·29	50
360	0·87	110	360	0·45	56
480	1·24	120	480	—	—
600	1·70	136	600	1·12	86
900	4·90	327	900	2·82	155
1140	6·32	384	1140	3·77	181
1380	7·40	428	1380	4·17	171
1500	8·15	494	1500	5·12	209

Während der ersten 900 Minuten waren die Lösungen farblos, von da ab wurden sie mehr oder weniger gelb. Die beiden Serien zeigen einen verschiedenen Verlauf; sie können auch nicht jede für sich in glatten Kurven dargestellt werden. Letzteres stimmt mit den Versuchen von Raýman und Šulc nicht überein, beruht aber darauf, dass Smith jede Probe für sich invertierte. Aus beiden Serien geht hervor, dass der Inversionskoëffizient sehr stark mit der Zeit zunimmt.

Smith giebt an, dass er keine Erklärung für diese Spaltung des Zuckers finden kann, und fügt hinzu, dass sie sicher nicht von *H*-Ionen des Wassers herrührt, wie das auch aus einer Berechnung hervorgeht. Bei dieser Berechnung hat Smith freilich den Fehler begangen, den bei ca. 20° bestimmten Dissociationsgrad des Wassers auch bei 100° zu verwenden, es ergiebt sich aber auch mit einer Korrektion hierfür, dass die *H*-Ionen des Wassers bei dieser Inversion kaum eine Rolle spielen. „Ausserdem könnte man, wenn man die Inversion den *H*-Ionen des Wassers zuschreibt, einen stetigen Verlauf erwarten; der ist aber keineswegs vorhanden, denn die Konstanten k in Tabelle 2 nehmen in der Zeit von 2—24 Stunden um das Zehnfache zu.“

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 144 (1898).

Man könnte fragen, ob nicht allmählich eine Säure entsteht, welche den eigentümlichen Inversionsverlauf bewirkt. Smith hat einen Versuch darüber gemacht. Eine Zuckerlösung (anfängliche Drehung = 7·60°) wurde während 17 Stunden bis auf 100° erhitzt, wobei das Drehungsvermögen bis zu 3·10° abnahm. Der Zucker war während dieser Zeit in einer Menge entsprechend einer Drehung um 0·16° in andere Produkte zersetzt worden. Smith schreibt betreffs dieses Versuches wörtlich: „Ob nun die der geringen Zersetzung entsprechende Säuremenge (wenn wirklich eine Spur von Säure entstanden sein sollte) die enorme Inversion hervorgerufen hat, erscheint mir etwas zweifelhaft. Sämtliche in der Tabelle 2 angeführten Versuche wurden durch Titration mit $^1/_{36}$-normaler Barytlösung auf ihren Säuregehalt geprüft. 10 ccm der erhitzten Zuckerlösung gebrauchten nach Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleïn nicht mehr als zwei Tropfen der Barytlösung zur Rotfärbung, ganz gleichgültig, ob die Lösung gar nicht oder 24 Stunden im Dampfbade erhitzt, ob sie farblos oder gelb war. Der mögliche Säuregehalt war demnach so gering, dass er auf diese Weise nicht nachgewiesen werden konnte. Es widerspricht deshalb dieser Versuch der obigen Annahme, dass die enorme Inversion durch entstandene Säure bewirkt wird.“

Ley schreibt betreffs der eben genannten Versuche: „Die von Smith beobachtete Inversion durch Wasser allein ist höchst wahrscheinlich Verunreinigungen (Salzen) zuzuschreiben, welche während des Erhitzens vom Glase abgegeben werden.“ Es genügt, diesem gegenüber darauf hinzuweisen, dass Rayman und Šulc eine ähnliche Inversion auch in Metallgefässen beobachteten, ja dass die Inversion in Glasgefässen bedeutend langsamer als in Metallgefässen vor sich geht.

Ich glaube, hiermit das Hauptsächlichste mitgeteilt zu haben, was über diese Frage geschrieben worden ist. Es geht daraus hervor, dass der Inversionsverlauf in reinen Zuckerlösungen noch nicht erklärt ist[1]), auch fehlt jeder mathematische Ausdruck für diesen Verlauf. Doch zeigen die Tabellen 1 und 2, dass der von Wasser allein bewirkte Inversionsverlauf ganz ähnlich demjenigen ist, welchen Salze hervorrufen, denn in allen Fällen nimmt der Inversionskoëffizient mit der Zeit zu, was auf dieselben sekundären Prozesse hindeutet.

---

[1]) Nach v. Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten 1895, S. 698—705 hat man freilich gefunden, dass bei Erhitzung von Zuckerlösungen Säuren entstehen, es war aber teils bei noch höherer Temperatur (120—130°), teils in sehr konzentrierten Lösungen; in verdünnten neutralen Lösungen soll beim Kochen keine Säure entstehen (*Jesser*). Die verschiedenen Mitteilungen sind übrigens nicht übereinstimmend.

Für die Bestimmung der Hydrolyse der Salze mittels der Inversionsmethode ist es notwendig, diese Verhältnisse näher zu kennen, damit man eine für die Hydrolyse charakteristische Konstante erhalten könne. Ich habe deshalb, zunächst auf Grund einer fortgesetzten Arbeit über die Grösse der Hydrolyse, die Frage betreffs der Inversion des Rohrzuckers durch Erhitzen und der Veränderlichkeit des Inversionskoëffizienten bei Inversion durch Salze etwas behandelt.

II. Versuche zur Erklärung der Inversion bei Erhitzen.

Aus dem Obigen ergiebt sich, dass die bisher beobachtete Inversion bei Erhitzung von Rohrzuckerlösung weit schneller vor sich geht, als es den H-Ionen des Wassers entspricht. Man könnte nun fragen, ob vielleicht H-Ionen aus einem anderen in der Lösung vorhandenen Körper als dem Wasser entstehen. Zu Anfang der Inversion findet sich ausser Wasser nur Rohrzucker gegenwärtig, und die Frage würde also die sein: spaltet der Rohrzucker H-Ionen ab? Die Frage ist zu bejahen nach einer früheren Untersuchung von mir über die Einwirkung des Rohrzuckers auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat mittels Natronlauge[1]), aus welcher Untersuchung hervorgeht, dass Rohrzucker gegenüber Natronlauge als schwache Säure wirkt. Eine spätere von Cohen[2]) nach derselben Methode ausgeführte Bestimmung der Einwirkung von Invertzucker hat ergeben, dass auch Invertzucker als Säure wirkt, und zwar beträchtlich stärker als Rohrzucker. Hiermit scheint qualitativ sowohl die Inversion nur durch Erhitzung, als auch der spezielle Verlauf, den die Inversion zeigt, indem der Koëffizient mit der Zeit stark zunimmt, erklärt zu sein. Quantitativ stimmt es jedoch nicht, wie ich hierunter näher beleuchten will.

In einer späteren Abhandlung hat Cohen[3]) denselben Erklärungsgrund für die erwähnte Inversion aufgestellt. Er ist jedoch nicht auf eine genauere Berechnung eingegangen und hat daher auch die Erklärung befriedigend gefunden.

Ich habe in der Arbeit über die Einwirkung des Rohrzuckers auf die Verseifungsgeschwindigkeit das Gleichgewichtsverhältnis zwischen den vorhandenen Stoffen bei der Versuchstemperatur 20·7° berechnet. Hieraus lässt sich leicht die Dissociationskonstante des Rohrzuckers berechnen. Wir haben die Gleichung:

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 613 (1901).
[2]) K. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Mai 1900.
[3]) Diese Zeitschr. **37**, 69 (1901).

$$NaOH + C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{21}O_{11}Na + H_2O.$$

Nun gilt nach Arrhenius[1]) für diese Gleichung:

$$\frac{C_{OH} \,.\, C_R}{C_S} = K = \frac{K_W}{K_R},$$

wo C_{OH} die Konzentration der Natronlauge,
C_R „ „ des Rohrzuckers,
C_S „ „ „ Saccharats,
K eine Konstante,
K_W die Dissociationskonstante des Wassers $= C_H \,.\, C_{OH}$,
K_R „ „ „ Rohrzuckers $= \frac{C_{C_{12}H_{21}O_{11}} \,.\, C_H}{C_{C_{12}H_{22}O_{11}}}$ bedeutet.

Als Mittelzahl[2]) für K ergiebt sich 0·075 (20·7°). Bei 20·7° ist die Dissociationskonstante des Wassers[3]) $K_W = 0{\cdot}89 \,.\, 0{\cdot}89 \,.\, 10^{-14} = 0{\cdot}79 \,.\, 10^{-14}$. Folglich wird die Dissociationskonstante des Rohrzuckers bei dieser Temperatur: $K_R = 1{\cdot}05 \,.\, 10^{-13}$.

Aus Cohens Zahlen wird auf gleiche Weise die Dissociationskonstante des Invertzuckers[4]) berechnet. K nimmt hier beständig ab, je nachdem die Zuckermenge zunimmt. Die Mittelzahl liefert jedoch einen hinreichend genauen Wert[5]) für die Dissociationskonstante des Invertzuckers: $K_I = 7{\cdot}2 \,.\, 10^{-13}$ (25°).

Mit den so erhaltenen Werten für die Dissociationskonstanten ist es ziemlich leicht zu entscheiden, ob die Inversion des Rohrzuckers nur bei Erhitzung der Hauptsache nach durch die H-Ionen, die Rohrzucker und Invertzucker abspalten, erklärt wird. Ich halte mich dabei an die Inversionsversuche, die Smith angeführt hat; meine eigenen Untersuchungen erstrecken sich auf zu kurze Zeit. Rayman und Šulcs Ergebnisse scheinen mir schon deshalb von geringerem Wert zu sein, weil die von ihnen angegebenen Serien ausserordentlich stark voneinander abweichen. Dazu kommt, wie schon oben erwähnt, dass ihre Serien nicht durch mehrere getrennte Inversionsversuche, sondern durch Proben aus einer gemeinsamen Lösung bestimmt wurden, was zu ganz falschen Resultaten hat führen können. Aus Smiths Arbeit entnehme ich auch den Proportionalitätsfaktor 16, welcher die Inversionskonstante

[1]) Diese Zeitschr. 5, 1 (1890).
[2]) Einige Werte für K sind hier korrigiert.
[3]) Kohlrausch und Heydweiller, Diese Zeitschr. 14, 317 (1894).
[4]) Die Normalität des Invertzuckers wird vom Molekül $C_6H_{12}O_6$ bestimmt.
[5]) Osaka, Diese Zeitschr. 35, 661 (1900), hat eine — wie es scheint — genauere Berechnungsweise dargelegt.

in einer 1-norm. H-Ionenlösung angiebt. Smith arbeitete mit ca. $^1/_5$-normalen Rohrzuckerlösungen. Mit einer Dissociationskonstante des Rohrzuckers $K_R = 1{\cdot}05 \,.\, 10^{-13}$ findet man, dass in einer solchen Lösung bei 20·7° pro Liter $1{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ g H-Ionen sich finden, also ungefähr dieselbe Menge, die das Wasser allein abgiebt. Nun hat man allerdings zu beachten, dass die Inversionsversuche bei 100° ausgeführt wurden, aber, wie oben erwähnt, reichen die bei 100° vom Wasser abgespaltenen H-Ionen bei weitem nicht aus, um die beobachtete Inversion zu erklären, und noch weniger ist das der Fall mit den H-Ionen des Rohrzuckers, welche wahrscheinlich bei Temperaturerhöhung nicht so stark an Zahl zunehmen, wie die des Wassers.

Die beobachtete Inversion lässt sich also, was ihren ersten Verlauf betrifft, nicht aus den H-Ionen des Wassers und des Rohrzuckers erklären; ebensowenig gelingt es, den späteren Verlauf der Inversion mit Hilfe der H-Ionen des Invertzuckers zu erklären.

Aus den Inversionsversuchen von Smith habe ich graphisch den Inversionskoëffizienten berechnet. Die Lösungen waren ca. $^1/_5$-normal. Berechnet man k aus der Inversionsgeschwindigkeit, welche vorhanden ist, wenn ungefähr die Hälfte invertiert ist, so erhält[1]) man $k = 0{\cdot}0011$. Dem entspricht eine H-Ionenmenge $= \dfrac{0{\cdot}0011}{16 \,.\, 2{\cdot}30} = 3 \,.\, 10^{-5}$ g pro Liter[2]). Nach der zuvor berechneten Dissociationskonstante $K_I = 7{\cdot}2 \,.\, 10^{-13}$ ist in einer $^1/_5$-Normallösung von Invertzucker eine H-Ionenmenge $= 3{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$ vorhanden. Die beobachtete Inversionsgeschwindigkeit ist also vielmal grösser, als was den H-Ionen des Invertzuckers entspricht, und kann folglich nicht durch diese H-Ionen erklärt werden, auch wenn man eine relativ starke Vermehrung der H-Ionenmenge des Invertzuckers bei Erhitzung von 25 auf 100° annimmt, bei welch ersterer Temperatur die Dissociationskonstante des Invertzuckers bestimmt worden war.

III. Inversionsversuche durch Erhitzen auf 100°.

Da auf Grund des Vorhergehenden die bisher beobachtete Inversion von Rohrzuckerlösungen bei Erhitzen nicht auf annehmbare Weise erklärt werden kann, habe ich noch einmal, aber mit grösster Sorgfalt, Inversionsversuche mit reinen Zuckerlösungen ausgeführt.

Für die Inversionsversuche verwendete ich Probierröhrchen von

---

[1]) Die Berechnung gründet sich auf eine von mir gezogene Kurve, die zwischen den beiden Inversionsreihen, die Smith angegeben hat, läuft.

[2]) Der Proportionalitätsfaktor muss mit 2·30 multipliziert werden, weil Smith dekadische Logarithmen verwendete.

resistentem Jenaer Glas. Glasgefässe sind aus mehreren Gründen vorzuziehen, insbesondere weil nach Raýman und Šulc die Metalle einen spezifischen Einfluss bei der Inversion auszuüben scheinen. Die Qualität des verwendeten Zuckers liess viele Versuche ergebnislos ausfallen, bis ich in einer neuen Sendung von Kahlbaum ein sehr reines Präparat bekam. Das Leitvermögen desselben betrug $\varkappa = 2{\cdot}3.10^{-6}$ (für $^1/_5$-Normallösung und bei 20°), es war demnach ausserordentlich rein. Das Leitvermögen ist ja nicht grösser, als wie es ein gut destilliertes Wasser zeigt. Alle hier unten angegebenen Versuche sind mit diesem Zucker ausgeführt worden. Ich überzeugte mich auf die von Palmaer[1]) angewendete Weise, dass dieser Zucker vollständig frei von alkalischen Stoffen war.

Ein bemerkenswerter Übelstand bei diesen Versuchen besteht in der in Zuckerlösung bald auftretenden Pilzbildung. Sterilisierung durch ein antiseptisches Mittel konnte natürlich nicht in Frage kommen. Das Sicherste war natürlich die Zuckerlösung, kurz bevor sie angewendet werden soll, zu bereiten, und das ist denn auch in den allermeisten Fällen geschehen.

Das verwendete Wasser war sehr rein. Direkt aus der verzinnten Rohrleitung des Destillationsapparates genommen, besass es bei 20°, ohne dass die Kohlensäure entfernt war, ein Leitvermögen $\varkappa = 1{\cdot}3.10^{-6}$.

Bei früheren Versuchen über die Inversion in reinen Zuckerlösungen ist nicht beachtet worden, dass die im Wasser aufgelöste Kohlensäure möglicherweise eine bemerkenswerte Rolle spielt. Die einzigen Versuche hierüber sind meines Wissens von mir selbst im Zusammenhang mit der Bestimmung der Hydrolyse der Salze[2]) angestellt worden. Ich fand dort, dass die Inversion in kohlensäurefreier Lösung im allgemeinen niedriger war als in gewöhnlicher Lösung. Während der Inversionsversuche selbst kommunizierten indessen die Lösungen direkt mit der Luft, wodurch Kohlensäure leicht hinzukommen konnte.

Ich habe in den folgenden Versuchen stets kohlensäurefreies Wasser angewendet und darauf geachtet, dass Kohlensäure auch während der Dauer der Versuche nicht in die Lösungen gelangte.

Die Lösungen kommunizierten mit der Luft durch eine kapillare Röhre. Kleine Mengen Wasser passieren jedoch die Röhre besonders im Anfang der Inversionsversuche, und ich hatte deshalb die kapillare Röhre zu einer kleinen Kugel aufgeblasen, in der das Wasser kondensiert wurde, und aus der es bei Abkühlung in die Lösung zurückfloss. An der Kapillarröhre war eine Natronkalkröhre befestigt, welche dort

---

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 492 (1897). [2]) Loc. cit. S. 12.

auch während der Versuche selbst verblieb. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich davon, dass die Konzentration der Rohrzuckerlösung während des Hindurchsaugens der kohlensäurefreien Luft sich nicht oder wenigstens nicht bemerkenswert änderte.

Alle Glasteile, die bei den Invertierungsversuchen angewendet wurden, bestanden aus resistentem Jenaer Glas. Zu Beginn wurden sie mit Säure und darauf mit kochendem Wasser behandelt. Nach jedem Versuche wurden sie in ein Chromsäurebad gelegt und darauf sehr sorgfältig zuerst mit kochendem, gewöhnlichem Wasser, nachher mit destilliertem Wasser ausgespült, um endlich im Trockenschrank getrocknet zu werden.

Ich habe während der ganzen Dauer der Arbeit sorgfältig darauf geachtet, dass die Luft im Laboratoriumszimmer nicht in geringster Weise verunreinigt wurde.

Die Invertierung wurde in einem Wasserbade vorgenommen, das fünf Röhren gleichzeitig zu fassen vermochte, und das mit Leitungswasser gespeist wurde. Da das Kochen lebhaft war und viele Stunden hindurch andauerte, liesse sich fragen, ob nicht die hierbei bewirkte Erhöhung des Salzgehalts des Wassers so bedeutend wurde, dass eine beträchtliche Änderung des Siedepunkts des Wasserbades zustandekam. Ich habe mich überzeugt, dass dies nicht der Fall war. Eine beträchtlich grössere Änderung bewirken die Variationen des Luftdruckes. Ich habe daher auch den Barometerstand notiert, obwohl ich keine Korrektionen einzuführen versucht habe, weil andere, grössere Unregelmässigkeiten hervortraten, welche nicht beseitigt werden konnten.

Die beobachtete Inversionszeit, berechnet vom Einsetzen ins Wasserbad bis zum Herausnehmen aus demselben, ist natürlich nicht völlig exakt. Ich habe auch eine Zeitkorrektion eingeführt, die auf ungefähr die gleiche Weise wie bei Trevor[1]) bestimmt wurde. Die Korrektion ist jedoch so gering (1·3 Minute), dass sie bei diesen Versuchen ganz hätte ausser Rechnung gelassen werden können.

Der Inversionsverlauf wurde auf gewöhnliche Weise durch polaristrobometrische Bestimmungen verfolgt. Der Fehler bei der Ablesung der Drehungswinkel beträgt höchstens 0·01°.

Es ist schon oben erwähnt, dass man bei den ähnlichen Untersuchungen über die Inversion in reinen Zuckerlösungen, die bisher vorliegen, nicht hat nachweisen können, dass Säure bei der Zersetzung des Zuckers entsteht. Ich habe jedoch genaue Prüfungen der gekochten Zuckerlösungen auf eine eventuelle Acidität hin vorgenommen. Als

[1]) Loc. cit. 327; vergl. Kullgren, Om Metallsalters Hydrolys, S. 9.

Titrierflüssigkeit wurde stark verdünnte ($^1/_{100}$-normale) Natronlauge verwendet. Aus Lackmus stellte ich Azolithmin[1]) her, einen besonders empfindlichen Indikator. Die Titrierungen wurden so ausgeführt, dass in zwei gleich grosse Porzellanschalen die gleiche Menge (10 ccm) ursprünglicher Zuckerlösung und erhitzter Zuckerlösung gegeben wurde. Eine gleich grosse Menge von Indikator wurde beiden Lösungen zugesetzt. Ich titrierte dann eventuell auf die Säure in der invertierten Zuckerlösung, bis dieselbe genau dieselbe Farbe wie die andere bekam, und konnte dadurch scharf die richtige Farbe treffen. Ein Bruchteil eines Tropfens Natronlauge war hinreichend, um beim Neutralisierungspunkt scharfe Farbenänderung zu bewirken. Die Ablesung an der Bürette geschah mit Hilfe einer Lupe.

Die Ergebnisse der Inversionsversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der ersten Kolumne ist die Nummer des Versuches angegeben, in der zweiten die Zeit, in Minuten gerechnet, in der dritten der abgelesene Drehungswinkel und in der vierten die Anzahl ccm $^1/_{100}$-norm. Natronlauge, die bei Titrierung auf 10 ccm der Zuckerlösung erforderlich war.

Tabelle 3.

Inversion nur durch Erhitzen auf 100°. Ursprüngliche Drehung = 9·37°[2]).

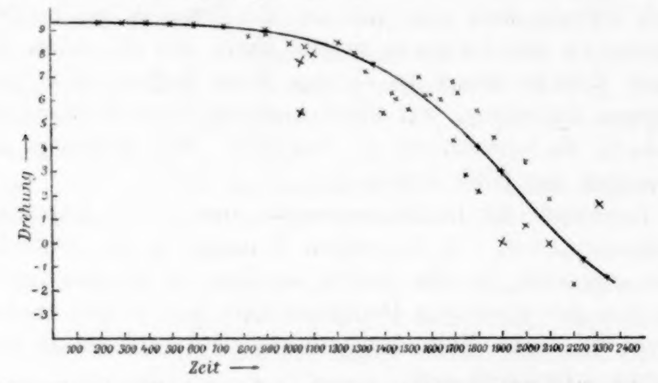
Nr.	Zeit	Drehung	$^1/_{100}$-norm. *NaOH*	Nr.	Zeit	Drehung	$^1/_{100}$-norm. *NaOH*
1	200	9·34	0	23	1550	7·00	0·12
2	305	9·28	0	24	1580	6·18	0·09
3	400	9·28	0	25	1600	6·20	0·11
4	500	9·18	0	26	1650	6·05	0·11
5	600	9·18	0	27	1700	6·75	0·11
6	725	9·09	0	28	1700	4·23	0·16
7	830	8·69	0·03	29	1720	6·25	0·13
8	900	8·93	0	30	1750	2·81	0·19
9	900	8·82	0·02	31	1800	5·53	0·12
10	1000	8·37	0·01	32	1800	4·03	0·11
11	1050	7·69	0·01	33	1800	2·14	0·25
12	1050	5·44	0·03	34	1870	4·35	0·17
13	1080	8·21	0·02	35	1900	3·00	0·21
14	1100	7·95	0·02	36	1900	— 0·03	0·40
15	1210	8·37	—	37	2000	3·33	0·21
16	1280	7·97	—	38	2000	0·67	0·26
17	1320	7·18	0·04	39	2100	1·85	0·32
18	1355	7·48	0·07	40	2100	— 0·06	0·25
19	1400	5·32	0·11	41	2200	— 1·83	0·55
20	1440	6·22	0·06	42	2250	— 0·73	0·37
21	1450	6·00	0·10	43	2310	1·64	0·38
22	1505	5·59	0·08	44	2350	— 1·57	0·53

[1]) Glaser, Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie 1901, S. 80.

[2]) Die ursprüngliche Drehung variierte nur 0·01°, vom Mittelwert 9·37°. Ich habe durch Addition oder Subtraktion Korrektion hierfür eingeführt.

Durch die 20 cm lange Polarimeterröhre und durch die 2·5 cm weite Invertierungsröhre gesehen, zeigten die Lösungen eine sehr schwache Gelbfärbung nach einer Zeit von 1300, resp. 2200 Minuten.

Die in obiger Tabelle angeführten Ergebnisse sind in nebenstehender Figur graphisch dargestellt, wobei die Zeit als Abscisse und die Drehung als Ordinate eingetragen ist.



Die für das Drehungsvermögen erhaltenen Werte zeigen — mit Ausnahme des Anfangsverlaufs der Inversion — einen ziemlich grossen Mangel an Übereinstimmung, welcher trotz der grössten Genauigkeit nicht hat vermieden werden können. Der Grund ist natürlich der, dass die Inversionsgeschwindigkeit bei 100° äusserst empfindlich auch für die geringste Verschiedenheit (betreffs einer Reihe Substanzen) der Lösungen ist. Ich bin dadurch gezwungen worden, eine grosse Anzahl Versuche auszuführen. Da die Variationen während des ganzen Verlaufs der Arbeit auftreten, habe ich ohne Zögern die Kurve zwischen den verschiedenen Werten gezogen.

Ich habe eine bedeutend langsamere Inversion gefunden, als Smith sie beobachtet hat, was wohl auf den verschiedenen Vorsichtsmassregeln, die ich angewendet habe, beruht.

Der Inversionsverlauf stimmt qualitativ zu früheren Inversionsversuchen, denn die Inversionsgeschwindigkeit nimmt stark mit der Zeit zu. Es kann nicht die Rede davon sein, hier die für die Inversion gewöhnliche Formel in der Hoffnung anzuwenden, dabei eine charakteristische Konstante zu erhalten. Der Grund hierfür ergiebt sich unverkennbar bei einem Blick auf Tabelle 3. Man ersieht aus derselben, dass die Zuckerlösungen nach genügend langer Erhitzung sauer werden, und dass die Acidität mit der Zeit zunimmt[1]).

[1]) Ich habe mich davon überzeugt, dass die Säure nicht vom Glase herstammt.

Die charakteristische Erhöhung des Inversionskoëffizienten, die hier und in anderen Fällen bei Inversion reiner Zuckerlösungen durch Erhitzung beobachtet worden ist, findet hierdurch ihre natürliche Erklärung.

Während des ersten Verlaufs der Inversion sind die Verhältnisse anders. Man sieht sofort aus der Kurve, dass die Inversion während der ersten 700—800 Minuten äusserst langsam vor sich geht, dann aber stark an Geschwindigkeit zunimmt. Während dieser ersten Zeit lässt sich auch nicht die geringste Spur von Säure nachweisen. Es ist da höchst wahrscheinlich, dass die Formel $\frac{dx}{d\vartheta} = k(A-x)$, wo k eine Konstante ist, für diesen Verlauf gilt. $(A-x)$ ist nahezu konstant, da die invertierte Menge (x) nur einen geringen Teil ($^1/_{40}$) der ganzen Zuckermenge ausmacht, und folglich haben wir hier: $\frac{dx}{d\vartheta} =$ konstant, welches angiebt, dass die Kurve für diesen Teil eine gerade Linie sein muss. Die Figur stimmt hiermit völlig überein. Ich habe also für diesen Teil der Inversion den gewöhnlichen Ausdruck für den Verlauf anwenden können. Die folgende Tabelle giebt die Resultate an.

Tabelle 4.

Inversion durch Erhitzung auf 100°.

$R = 9{\cdot}37°$ $L = 3{\cdot}03°$ $A = 12{\cdot}40°$

Nr.	ϑ	$A-x$	$k.10^7$	$C_H.10^7$
1	200	12·37	(53)	(3·3)
2	305	12·31	103	6·4
3	400	12·31	79	4·6
4	500	12·21	134	8·4
5	600	12·21	112	7·0
6	725	12·12	137	8·6
		Mittelzahl	128	8·0

Der erste Wert von k ist in Klammern gesetzt, da die Differenz zwischen A und $A-x$ in diesem Falle nur 0·03° beträgt, und die Versuchsfehler wohl 100% ausmachen können. Diese können noch in den Versuchen 2 und 3 gross sein, denn der Unterschied zwischen A und und $A-x$ beträgt nur 0·09°. In Nr. 4—6 ist diese Differenz bedeutend grösser: 0·2 — 0·3°, und diese Versuche zeigen auch eine gute Übereinstimmung; aus diesen drei Werten ist die Mittelzahl berechnet

Wasser wurde während 1700—1900 Minuten in der Invertierungsröhre erhitzt und dann mit Azolithmin geprüft. Drei Versuche wurden ausgeführt, und alle zeigten dieselbe Farbe wie nicht erhitztes Wasser.

worden. Ich habe in der Originalabhandlung eine Korrektion für die Versuchsfehler einzuführen versucht und bekam so eine ziemlich gute Konstante bei allen sechs Versuchen, praktisch identisch mit der aus den drei letzten Versuchen berechneten Mittelzahl.

In der fünften Kolumne steht die k entsprechende Menge g-Ionen H pro 10 Mill. Liter. Die Mittelzahl der H-Ionenmengen ist 8×10^{-7} g pro Liter, vorausgesetzt, dass zwischen der Inversionskonstanten und der Menge H-Ionen Proportionalität herrscht, was wenigstens einigermassen zutrifft.

Es ergiebt sich aus dem vorher Gesagten, dass diese H-Ionen nur von dem Rohrzucker und dem Wasser herrühren können; der Invertzucker in dieser Konzentration ($x < 0.3^0$) giebt schon bei 25° eine geringere Menge H-Ionen als Wasser und kann deshalb ausser Acht gelassen werden. Ich habe oben gezeigt, dass Rohrzucker in der hier verwendeten Konzentration bei 20·7° 1.4×10^{-7} g H-Ionen pro Liter abgiebt. Wasser bei derselben Temperatur giebt 0.89×10^{-7} g H-Ionen ab. Es ist nun aber bekannt, dass der Dissociationsgrad des Wassers mit höherer Temperatur stark zunimmt. Kohlrausch und Heydweiller[1]) haben berechnet, dass Wasser bei 100° 8.5×10^{-7} g H-Ionen pro Liter enthält; sie fügen hinzu: „Die Resultate für 100° werden noch einigermassen stimmen.“ Bezüglich der Veränderung des Dissociationsgrads des Rohrzuckers mit der Temperatur sei Folgendes angeführt. Th. Madsen[2]) hat auf die von mir angegebene Weise die Gleichgewichtskonstante zwischen Natronlauge, Rohrzucker und Saccharat bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Er hat folgende Werte gefunden:

Temp. 10·5°	$K = 0.01486$
„ 39·8°	$K = 0.07752$[3])

Auf dieselbe Weise wie oben kann hieraus die Dissociationskonstante K_R des Rohrzuckers bei den beiden Temperaturen berechnet werden, da wir aus Kohlrausch und Heydweillers Tabelle die Dissociationskonstante K_W für Wasser kennen. Man erhält hierbei:

Temp. 10·5°	$K_R = 7 \quad .10^{-14}$	$K_W = 0.31 . 10^{-14}$
„ 39·8°	$K_R = 41.8 . 10^{-14}$	$K_W = 3.2 \quad . 10^{-14}$

Die Dissociation des Rohrzuckers nimmt also ausserordentlich stark zu

---

[1]) Wied. Ann. **53**, 209. [2]) Diese Zeitschr. **36**, 290 (1901).

[3]) Diese Werte weichen ganz beträchtlich von den von mir gefundenen Werten bei 20·7° ab. Meine Zahlen sind indessen vorzuziehen, weil sie aus mehreren verschiedenen Versuchen berechnet sind, wobei die Rohrzuckermenge stark variiert wurde, während Madsen nur eine Konzentration von Rohrzucker angewendet hat.

im Verhältnis zu dem, was sonst der Fall zu sein pflegt. Die Dissociation des Wassers wächst jedoch stärker. Während des Temperaturintervalls 10·5°—39·8° nimmt K_R ungefähr um das Sechsfache zu, während K_W mehr als zehnmal grösser wird. Wie die Verhältnisse bei höherer Temperatur sich gestalten, kann ja nicht mit Sicherheit entschieden werden, wahrscheinlich ist aber, dass die Dissociation des Wassers beträchtlich stärker als die des Rohrzuckers zunimmt.

In jedem Fall dürften die H-Ionenmengen des Wassers und des Rohrzuckers bei 100° sich nicht viel voneinander unterscheiden. Wegen der gewöhnlichen Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ionen und undissociierten Molekülen wird natürlich die H-Ionenmenge bei 100° nicht die Summe der H-Ionenmengen der beiden verschiedenen Stoffe, sondern nur ganz unbedeutend grösser als die H-Ionenmenge des Stoffes sein, der den grösseren Teil abgiebt.

Auf Grund des Angeführten würde die beobachtete H-Ionenmenge, $8 . 10^{-7}$ g pro Liter, nahezu die H-Ionenmenge des Wassers bei 100°, ausmachen. Dies stimmt vortrefflich zu dem von Kohlrausch und Heydweiller berechneten Wert: $8·5 . 10^{-7}$ g pro Liter. Es scheint also, dass auch die Inversionsmethode bei höherer Temperatur zur Bestimmung der Dissociation des Wassers oder eigentlich der oberen Grenze desselben sich eignet.

Betrachten wir nunmehr den späteren und grösseren Teil des Inversionsverlaufes. Es ergiebt sich zunächst sowohl aus dem Aussehen der Kurve wie aus den Titrierungen, dass die während des Verlaufes der Inversion entstandene Säure ein Produkt von Invertzucker und nicht von Rohrzucker ist. Man kann von der Einwirkung, die Invertzucker als Säure auf die Inversionsgeschwindigkeit ausübt, ganz absehen.

Die Konzentration der entstandenen Säure nimmt in demselben Masse zu, wie die Inversion fortschreitet, und zwar ungefähr so, dass die Konzentration der Säure der Invertzuckermenge (x) proportional ist. Aus der Tabelle 3 kann man entnehmen, dass bei einer Verminderung der Drehung um z. B. 3, 6 und 9° Säuremengen entstanden sind, die ungefähr 0·10, 0·20 und 0·30 ccm Natronlauge entsprechen.

Aus dem Inversionsverlauf kann berechnet werden, dass auch die H-Ionenmenge im grossen und ganzen proportional zu der Konzentration des Invertzuckers wächst. [Die H-Ionenmenge ist jedoch viel kleiner, als was der Säuremenge entspricht.] Es muss folglich für den späteren Verlauf der Inversion die Gleichung gelten:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1 x (A - x).$$

Die Kurve zeigt, dass dieser spätere Verlauf nach 900 Minuten beginnt, wobei $x = 0{\cdot}45$. Wir erhalten also:

$$\int_{0\cdot45}^{x} \frac{dx}{x(A-x)} = \int_{900}^{\vartheta} k_1 \vartheta,$$

welcher Ausdruck durch Teilung in Partialbrüche leicht integriert werden kann und:

$$\Big/_{0\cdot45}^{x} \frac{1}{A} \log \frac{x}{A-x} = \Big/_{900}^{\vartheta} k_1 \vartheta,$$

oder: $$\frac{1}{A} \log \frac{x}{A-x} + 0{\cdot}11485 = k_1(\vartheta - 900) \text{ giebt.}$$

Ich habe mit diesem Ausdruck und den aus der Kurve bestimmten Werten für x folgende Tabelle berechnet.

Tabelle 5.

ϑ	x	$A-x$	$\frac{1}{A}\log\frac{x}{A-x}$	$k_1 . 10^6$
900	0·45	11·95	— 0·11485	—
1000	0·63	11·77	— 0·10254	123
1200	1·20	11·20	— 0·07823	122
1400	2·16	10·24	— 0·05450	121
1600	3·54	8·86	— 0·03213	118
1800	5·39	7·01	— 0·00920	117
2000	7·51	4·89	+ 0·01503	118
2200	9·63	2·77	+ 0·04364	122

Die Kolumne 5 zeigt, dass k sehr nahe eine Konstante ist. Ein kleiner Gang der Konstanten beruht natürlich darauf, dass die Werte für x nicht direkt beobachtet, sondern graphisch bestimmt sind.

Die Inversionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{d\vartheta}$ muss ein Maximum erreichen, da $(A-x)$ sich schliesslich Null nähert; das Maximum muss nach der obigen Formel für $x = \frac{A}{2}$ eintreffen, nach der Kurve trifft es etwas später ein, was wohl darauf beruht, dass die Kurve in ihrem mittleren Teil etwas zu weit nach vorn zu gezogen ist, was ja auch die Werte für k_1 in der letzten Tabelle bestätigen.

Der Inversionsverlauf bei reinen Zuckerlösungen nur durch Erhitzung scheint mir hiermit der Hauptsache nach erklärt. Die Inversion kommt zustande durch die H-Ionen des Wassers (und des Rohrzuckers); der Invertzucker wird zu einem geringen Teil zersetzt, so dass eine der Invertzuckermenge proportionale Menge Säure entsteht, wodurch die Inversion stark beschleunigt wird[1].

[1] Es ist wegen des Umstandes, dass selbst so kleine Mengen der H-Ionen, wie die in Wasser, die Inversionsgeschwindigkeit zu bestimmen scheinen, nicht un-

Der H-Ionengehalt während des ersten Teils des Inversionsverlaufes ist bedeutend geringer, als nach der Berechnung unter der Annahme, dass die H-Ionenmenge x proportional ist, sich ergiebt. Es scheint demnach, als trete die Zersetzung des Invertzuckers erst nach einer Erhitzung während gewisser Zeit auf.

Einwirkung des Luftsauerstoffs. Ich habe einige Versuche ausgeführt, um zu entscheiden, ob der Sauerstoff der Luft bei meinen Inversionsversuchen eine Rolle spielt. Es ist ziemlich zu vermuten, dass der Sauerstoff einwirkt. Es ist ja wohlbekannt, dass die meisten Zuckerarten besonders leicht oxydiert werden. Man kennt auch andere der Inversion ähnelnde Zersetzungen, wo der Sauerstoff der Luft die Reaktion einleitet[1]). Nach einer Mitteilung in einer Arbeit von Bredig und Müller von Berneck[2]) vermutet Ostwald, dass der von Rayman und Šulc beobachtete Inversionsverlauf auf Oxydation des Zuckers durch den Sauerstoff der Luft beruht.

Die Versuche wurden nahezu auf dieselbe Weise wie vorher ausgeführt; die Luft, die durch die Lösungen gesogen wurde, wurde sowohl von Kohlensäure wie von Sauerstoff befreit. Der Sauerstoff wurde nach Vorschriften von Lupton[3]) entfernt. Während der Versuche kam keine Luft in die Lösungen hinein. Die Resultate sind in folgender Tabelle angegeben, welche in derselben Weise wie die Tabelle 3 eingerichtet ist.

Tabelle 6.

Inversion bei Zuckerlösungen nur durch Erhitzung auf 100° in CO_2- und O-freier Luft.

Ursprüngliche Drehung = 9·27.

Nr.	Zeit	Drehung	$^1/_{100}$-norm. $NaOH$
1	1586	4·88	0·14
2	1598	3·68	0·11
3	1695	7·05	0·08
4	1706	5·70	0·11
5	2560	—2·44	0·68

Das Resultat der Versuche ist ganz überraschend, denn es ergiebt

wahrscheinlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion bei Abwesenheit der H-Ionen wirklich gleich Null ist. Der katalytische Stoff sollte folglich wenigstens in diesem Falle notwendig sein, um die Reaktion hervorzubringen. Meines Erachtens giebt es nichts, was dieser Möglichkeit widerspricht.

[1]) Šulc, Diese Zeitschr. **28,** 719 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **31,** 262 (1899).

[3]) Chem. News **33,** 90.

sich, dass die Zersetzung des Zuckers in jeder Beziehung unabhängig von dem Sauerstoff der Luft ist. Die Gelbfärbung trat auch zu derselben Zeit wie bei den Versuchen in der Tabelle 3 ein.

IV. Inversionsversuche bei 100° durch Salz.

Auf Grund des vorher Erörterten ist es höchst wahrscheinlich, dass die Vermehrung des Inversionskoëffizienten, wie sie auch die meisten Salze (starker Säuren und schwacher Basen) bewirken, auf einer während der Inversion entstehenden Säure beruht, und ich habe daher bei Versuchen mit Salz ebenso genaue Titrierungen ausgeführt wie vorher.

Ich habe Inversionsversuche mit Magnesiumchlorid ausgeführt. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle.

Tabelle 7.

Inversion bei 100° durch $^1/_2$-norm. (Äquiv.) $MgCl_2$.

Ursprüngliche Drehung = 9·27°.

Nr.	Zeit	Drehung	$^1/_{100}$-norm. $NaOH$
1	110	9·00	—
2	200	8·70	0·02
3	400	7·31	0·06
4	530	4·94	0·14
5	660	2·69	0·18
6	800	2·71	0·18
7	980	— 0·50	0·25
8	1090	— 1·31	0·47

Eine schwache Gelbfärbung zeigte sich nach 700 Minuten. Die vierte Kolumne zeigt deutlich, dass eine beträchtliche Menge Säure entstanden ist, wodurch der Inversionsverlauf bei Gegenwart von $MgCl_2$ seine Erklärung erhält. Die während einer bestimmten Zeit entstandene Säuremenge ist hier bedeutend grösser als die während derselben Zeit bei Inversion reiner Zuckerlösungen entstandene Menge. Eigentümlich ist, dass Säuremenge und Gelbfärbung in den beiden Serien, Tabellen 3 und 7, nicht gleichen Schritt halten. Bei Inversion in Gegenwart von Salz trifft die Gelbfärbung im Verhältnis zur Säuremenge später ein als in reinen Zuckerlösungen.

Es steht wohl jetzt ausser Zweifel, dass alle die Salze, die die charakteristische Erhöhung des Inversionskoëffizienten mit der Zeit bewirken, auch den Zucker zersetzen, so dass Säure gebildet wird. Es scheint auf den ersten Blick eigentümlich, dass einige Salze wirkliche Inversionskonstanten geben. Prüft man aber die bisher ausgeführten Versuche, so erkennt man leicht die Ursache. Nur bei den Salzen,

die relativ grosse Inversionskonstanten ergeben, und die also stark hydrolysiert sind, verläuft die Inversion nach der allgemeinen Formel. Das ist der Fall hauptsächlich bei Aluminiumsalzen, auch teilweise bei Berylliumsalzen. Die wahrscheinlich auch bei diesen Salzen entstandene Säure ist hier ohne Bedeutung gegenüber der bei der starken Hydrolyse des Salzes gebildeten Säure. Und im allgemeinen hat man zu erwarten, dass, je weniger das Salz hydrolysiert ist, eine um so grössere Rolle die während des Verlaufes der Inversion entstandene Säure spielt, und um so grösser folglich die Variationen des Inversionskoëffizienten werden. Dass dem wirklich so ist, ergiebt sich aus folgender Tabelle, deren Zahlen meiner Arbeit über die Hydrolyse der Salze entnommen sind.

Tabelle 8.

Inversion bei 100° mit verschiedenen Salzen gleicher Konzentration ($^1/_2$-norm.)[1].

	$Cd.2NO_3$	$Mg.2NO_3$	$Zn.2NO_3$	$Pb.2NO_3$	$AlCl_3$
k_1	0·000455	0·000521	0·00350	0·01030	0·0625
k_2	0·000871	0·000919	0·00396	0·01147	0·0611
Erhöhung in %	91	76	13·1	11·3	—

In den beiden horizontalen Reihen für k_1 und k_2 sind die Inversionskoëffizienten bei zwei Gelegenheiten während des Inversionsverlaufes angegeben. Alle k_1-Werte beziehen sich nahezu auf $x = 0{\cdot}70^\circ$, und die k_2-Werte auf $x = 4{\cdot}15^\circ$. Die ursprüngliche Drehung war ca. 9·20°. In der letzten horizontalen Reihe ist die prozentische Erhöhung für k angegeben. Aus der Tabelle ergiebt sich mit Deutlichkeit, dass die Variationen von k in demselben Masse wachsen, als k abnimmt.

Zusammenfassung.

1. Die Inversion nur durch Erhitzung giebt einen immer zunehmenden Inversionskoëffizienten. Dasselbe Verhältnis tritt bei Inversion durch die meisten Salze (von schwachen Basen und starken Säuren) ein. Als Grund hierfür ist angegeben worden, dass der Rohrzucker und noch mehr der Invertzucker als Säuren wirken. Diese Erklärung zeigte sich unzulänglich.

2. Durch erneute Versuche wurde gezeigt, dass bei Inversion nur durch Erhitzen auf 100° eine Zersetzung des Invertzuckers stattfindet, wobei Säure gebildet wird, deren Konzentration nahezu proportional der Invertzuckermenge ist. Hierdurch konnte eine Gleichung für die Inversionsgeschwindigkeit aufgestellt werden. Der spätere (und grössere)

[1]) Die Konzentration des Aluminiumchlorids war $^3/_{40}$-norm.

Teil des Inversionsverlaufes folgt dieser Gleichung sehr gut. Die Inversion wird durch die *H*-Ionen des Wassers (und des Rohrzuckers) in Gang gebracht. Die obere Grenze des Dissociationsgrades des Wassers bei 100° hat hieraus bestimmt werden können.

3. Bei der Inversion durch Salze wird auch Säure gebildet, wodurch der Inversionsverlauf beschleunigt wird. Je mehr hydrolysiert das Salz ist, um so geringer ist die relative Zunahme des Inversionskoëffizienten.

Ich erwähnte schon zu Beginn dieser Arbeit, dass vorliegende Untersuchung in der Hoffnung ausgeführt wurde, die speziellen Eigentümlichkeiten klarzulegen, welche die Inversionsmethode bei der Bestimmung der Hydrolyse der Salze zeigt. Mit den hier gewonnenen Resultaten habe ich daher die Arbeit über die Hydrolyse der Salze fortgesetzt.

Stockholm, Technische Hochschule.

Über die Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure.

von

Walter Flemming.

(Mit 21 Figuren im Text.)

Einleitung.

Krystalloide und Kolloide.

Die gelösten Stoffe lassen sich in zwei grosse Klassen teilen, welche ihrem physikalischen und chemischen Verhalten nach so grundverschieden sind, dass Graham, welcher durch das Studium der Hydrodiffusion zu dieser Teilung geführt wurde, sie als „zwei verschiedene Welten der Materie" bezeichnete und durch die Namen „Krystalloide" und „Kolloide" unterschied.

Spezielle Eigenschaften der Kolloide. Im Gegensatz zu den Krystalloiden vermögen die Kolloide den krystallisierten Zustand nicht anzunehmen, beziehungsweise zeigen sie sich in dieser Hinsicht sehr träge; ferner haben sie im Vergleich zu ersteren einen auffallend kleinen osmotischen Druck; man hat ihnen deshalb ein sehr hohes Molekulargewicht zugesprochen. Besonders ausgezeichnet sind die Kolloide durch die Fähigkeit, sogenannte Pseudolösungen zu bilden; dieselben stehen den Aufschlämmungen oder Suspensionen nahe und bilden einen Übergang zwischen diesen und den eigentlichen Lösungen.

Derartige „kolloidale" Lösungen hat man erhalten von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und anderen Metalloxyden, von vielen Metallen: Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut u. a. m., von Schwefel, Selen, Arsen, Antimon, von Chrom-, Titan-, Zirkonium- und Thoriumhydroxyd, Manganhydrat, Ferrocyankupfer, Berliner- und Turnbulls Blau, von Eiweiss, Gummi, Dextrin, Agar, Leim, welcher der Klasse den Namen gegeben hat; hierher gehören ferner die in physiologischer Beziehung so wichtigen Fermente[1]).

---

[1]) Umfassende Zusammenstellungen bei Lottermoser, Anorganische Kolloide 1901, Sammlung Ahrens; Hardy, Eine vorläufige Untersuchung über die Be-

Gelatinieren. Einige dieser kolloidalen Lösungen vermögen zu gelatinieren, d. h. in einen gallertartigen Zustand überzugehen, der einstweilen als ein Mittelding zwischen fest und flüssig angesehen werden mag.

Sol und Gel. Graham, welcher diesen Vorgang zuerst genauer studierte und als „Koagulation“ oder „Pektisation“ bezeichnete, nannte die noch nicht koagulierten Lösungen „Sole“, die bereits pektös gewordenen „Gele“ und unterschied nach den Lösungen: Hydrosole, Alkosole, Glycerosole und die entsprechenden -gele.

Reversible und irreversible Gele. Einige dieser Gele können durch Umkehrung ihrer Bildungsbedingungen in Sole zurückverwandelt werden, andere nicht; man bezeichnet erstere als „reversible“ oder umkehrbare, letztere als „irreversible“ oder nicht umkehrbare Gele. Zu den reversiblen Gelen gehören: Agar, Gelatine u. a. m., zu den irreversiblen vor allem Kieselsäure[1]).

Struktur und Wesen der Gele. Die Gele bilden nicht, wie man bei oberflächlicher Betrachtung zu glauben geneigt ist, eine homogene, zähe Masse, wie dies etwa bei Pech der Fall ist, sondern ihnen kommt eine Struktur zu, wie die Forschungen von Bütschli, van Bemmelen, Hardy und anderen erwiesen haben.

Nach der Ansicht dieser Forscher bestehen die Gele aus einem festen und einem flüssigen Anteil, und zwar bildet der feste ein Maschengewebe, welches in seinen Hohlräumen den flüssigen absorbiert enthält.

Die Gele sind darnach keine chemischen, sondern „Adsorptionsverbindungen“ (van Bemmelen).

Die Zeit in Beziehung zur Gelbildung. Der Übergang von einem Sol zu einem Gel erfolgt nicht plötzlich, sondern allmählich, ohne jemals scharfe Grenzen aufzuweisen; die Gelbildung ist also eine

---

dingungen, welche die Stabilität in nicht umkehrbaren Hydrosolen bestimmen: Diese Zeitschr. **33**, 385 (1900); Derselbe: Über den Mechanismus der Erstarrung in umkehrbaren Kolloidsystemen: Diese Zeitschr. **33**, 326 (1900); Graham, Über die Eigenschaften der Kieselsäure und anderer analogen Kolloidsubstanzen: Lieb. Ann. **135**, 65 (1865); van Bemmelen, Die Absorption. Das Wasser in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure: Zeitschr. f. anorg. Chemie 1896, 233; O. Bütschli, Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung, Göttingen 1896; Derselbe: Fünf Abhandlungen über die Struktur der quellbaren Substanzen in den Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg (N. F.) **5**.

[1]) Näheres hierüber bei Hardy, vergl. S. 427.

Funktion der Zeit (welche allerdings auch unmessbar klein sein kann), und man kann daher die Geschwindigkeit des Vorganges messen.

Kieselsäure, ein einfaches Beispiel. Zum Studium dieser interessanten Erscheinung bietet die Kieselsäure ein einfaches Beispiel; sie ist in dieser Hinsicht zuerst von Graham untersucht worden (vergl. Graham, S. 428).

Die Koagulation der Kieselsäurehydrosole kann nach Graham bewirkt werden allein durch die Zeit; Erhöhung der Temperatur und Konzentration begünstigen den Vorgang.

Unter anderem hat Graham auch die Erstarrungszeit[1]) von Kieselsäurehydrosolen beobachtet; doch weichen seine Angaben von späteren van Bemmelens erheblich ab, weshalb ich hier beide nebeneinander setze:

Tabelle 1.

Erstarrungszeit nach:

% SiO_2	*van Bemmelen*	*Graham*
5	1'	5—6 Tage
3	15'	—
2	—	2—3 Monate
1	einige Stunden	über zwei Jahre

Dieser auffallende Unterschied beider Angaben ist, wie ich vorausschicken will, jedenfalls darauf zurückzuführen, dass van Bemmelen seine Sole mit Ammoniak bis zu schwach basischer Reaktion versetzte, während Graham wahrscheinlich mit schwach sauren Lösungen arbeitete; ich habe nämlich gefunden, dass in der Nähe der neutralen Grenze saure Sole ein ganz anderes Verhalten zeigen als alkalische. Eine sehr schwach saure Lösung brauchte zum Erstarren etwa $^3/_4$ Stunden; durch einen geringen Zusatz von Alkali, welcher gerade Farbenumschlag des Indikators bewirkte, wurde das Sol sofort pektös.

Dies Beispiel zeigt zugleich, dass Kieselsäurehydrosole auch infolge von Zusätzen (in diesem Falle also von Alkali) zu erstarren vermögen; allein, wie bereits Graham feststellte, vermögen derartige Zusätze immer nur einen Vorgang zu beschleunigen, welcher bereits besteht, nicht aber denselben ihrerseits hervorrufen; wir hätten es hier also mit einer Katalyse zu thun, denn katalytische Wirkungen sind ja da-

[1]) Hardy unterscheidet zwischen den Ausdrücken: „Erstarren“ und „Koagulieren“, indem er ersteren nur auf reversible, letzteren allein auf irreversible Gele anwendet; ich fühle mich nicht verpflichtet, seinem Beispiel zu folgen, da diese Unterschiede in meiner Arbeit keine Anwendung finden, und werde in der Regel das deutsche Wort „Erstarren“ benutzen.

durch gekennzeichnet, dass sie das Zeitmass freiwillig verlaufender Vorgänge ändern. In vorliegendem Falle handelt es sich um die Zeit, welche ein Hydrosol von Kieselsäure braucht, um in ein Gel überzugehen; diese Zeit zu messen und den Einfluss verschiedener Faktoren auf dieselbe festzustellen, das war die Aufgabe, welche Herr Professor Ostwald mir überwiesen hatte.

1. Herstellung der Versuchssubstanz.

Die Arbeit begann natürlich mit der Bereitung der kolloidalen Kieselsäure, meiner Versuchssubstanz. Die meisten Forscher, welche kolloidale Kieselsäure studierten, hatten mit kohlensäurefreien Lösungen von dialysierter, reiner Kieselsäure gearbeitet.

Ich konnte solche nicht wohl verwenden, da streng genommen auch die verdünnte Kieselsäure im Dialysator bereits im Erstarren begriffen ist; ferner hätte ich die sehr verdünnten Lösungen in weitaus den meisten Fällen eindampfen müssen, so dass durch Einfluss von Temperatur und Konzentration, wie ich vorwegnehmen will, die Koagulation noch gefördert worden wäre; ich hätte dann für meine Zeitmessungen gar keinen Nullpunkt festlegen können, was doch meinem Thema widerspricht.

Der nächste Weg, ein einwandfreies Ausgangsmaterial zu erlangen, wäre nun gewesen, reines, festes Wasserglas kohlensäurefrei zu lösen; doch war dies mit den Mitteln des Laboratoriums kaum erreichbar.

Ich prüfte daher zunächst, ob nicht etwa die sehr unreine käufliche Lösung analoge Erscheinungen zeigte; überraschender Weise war dies der Fall, so dass ich fortan mit dieser arbeiten konnte, ohne sie irgendwie zu reinigen; doch bewahrte ich sie unter Abschluss von Kohlensäure auf.

Es wurde nun eine Wasserglaslösung von bestimmtem Kieselsäure- und Alkaligehalt, und eine Salzsäure von bestimmtem Titer bereitet, und zwar wurde stets Methylorange als Indikator benutzt. Von beiden Flüssigkeiten wurden vor jedem Versuch bestimmte Mengen abgemessen und bei Beginn desselben unter Umrühren zusammengegossen (und zwar wurde stets das Wasserglas in die Säure gegossen, nicht umgekehrt). So wurde plötzlich Kieselsäure in Freiheit gesetzt, und es entstand ein Hydrosol derselben, welches alsbald in den Gelzustand überzugehen begann.

2. Methoden und Apparate.

Dieser Übergang ist ein allmählicher; die Namen „Sol“ und „Gel“ enthalten keine strenge Definition des Zustandes, zwischen beiden giebt

es keine scharfe Grenze; es liegt hier kein definierter Erstarrungspunkt vor, wie bei den Krystalloiden, sondern ein langsames Zunehmen der Zähigkeit; es war daher zunächst ein beliebiger Zähigkeitsgrad als Norm in irgend einer Weise festzulegen. Ich verfuhr dabei zuerst in der Art, dass ich in die bereits zähflüssige Masse einen Glasstab aufrecht hineinzustellen versuchte; derselbe fiel anfangs natürlich um, und dies wiederholte ich so lange, bis ein gewisser Festigkeitsgrad erreicht war, worauf dann der Stab aufrecht stehen blieb.

Freilich ist diese Methode eine recht primitive, allein ich erhielt bereits auf diese Weise zwei eigenartige anscheinend gesetzmässige Kurven (vergl. Fig. 1. Katalyse der *OH*-Ionen).

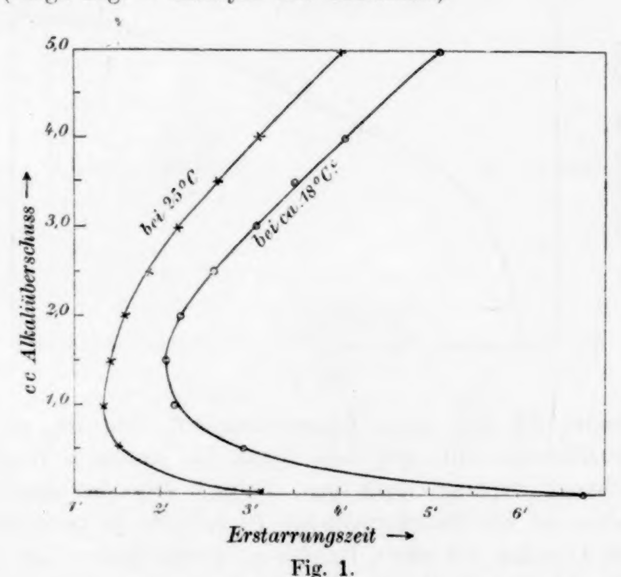


Fig. 1.

Besser bewährte sich folgendes Verfahren. Das Gel befand sich in einem Reagensglas und wurde allmählich so fest, dass man dieses mit der Öffnung nach unten halten konnte, ohne dass etwas herausfloss; in diesem Augenblick galt das Sol als erstarrt. In dieser Art machte ich Vorstudien über die Katalyse von *H*-Ionen; ich fand sie besonders für lange Erstarrungszeiten geeignet (vergl. Fig. 2).

Der Tropfapparat. Zu genaueren Messungen bedurfte ich einer besseren Methode. Unter den vielen möglichen wählte ich folgendes Verfahren. Ich liess das Hydrosol durch eine Kapillare tropfen; das Tropfen musste aufhören, sobald ein bestimmter Zähigkeitsgrad erreicht war, welcher dann als Erstarrungspunkt angesehen wurde. Hierbei er-

wies es sich jedoch als unmöglich, die Sekundenuhr im richtigen Augenblick zu arretieren; die Tropfen fielen nämlich nicht in regelmässigen Zeitintervallen, sondern um so langsamer, je mehr sich der Versuch seinem Ende näherte; unter diesen Umständen liess sich der letzte Tropfen — welcher doch entscheidend war — sehr schlecht abpassen.

Um den hierdurch bedingten Fehler zu vermeiden, blieb nichts anderes übrig, als die Messung automatisch vorzunehmen.

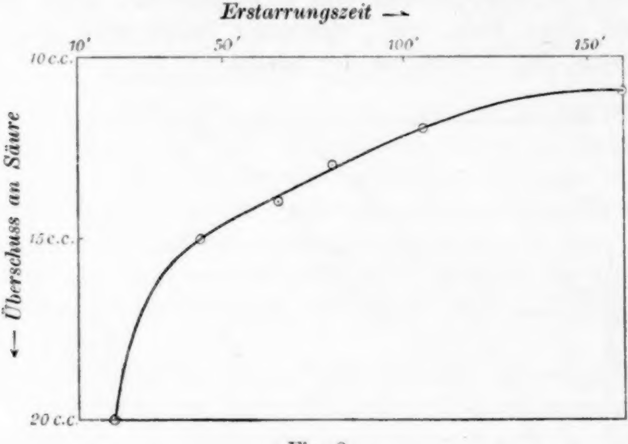


Fig. 2.

Ich baute mir also einen Registrierapparat, den ich als „Tropfapparat“ bezeichnen will, und liess diesen die einzelnen Tropfen und die Versuchszeit graphisch vermerken. Figur 3 zeigt den Apparat. Die Tropfen fallen auf ein Glimmerplättchen *P*; dasselbe ist paraffiniert, um ein leichtes Ablaufen der zähen Tropfen zu gewährleisten, und sitzt am einen Ende des Hebels *H*; derselbe ist *T*-förmig gestaltet und trägt eine Glasfeder *G*, welche mit Tinte gefüllt wird und auf einen durch einen Motor bewegten Papierstreifen *S* schreibt; der fallende Tropfen drückt den Hebel *H* herab, eine an dem noch freien Ende befestigte Spiralfeder *F* zieht ihn sofort in seine Ruhelage zurück, so dass die Feder *G* für jeden Tropfen einen Zacken, für das Intervall zwischen je zwei Tropfen eine Gerade auf dem Papier vermerkt. Da der Motor, und infolgedessen auch der Streifen keine konstante Geschwindigkeit besass, so liess ich die Zeit durch ein Uhrwerk neben der Tropfkurve notieren.

Zu diesem Zweck ist der Sekundenzeiger einer Weckuhr durch einen Zahnkranz *Z* mit sechs Zähnen ersetzt; auf diesem läuft ein feines

Röllchen *R*, welches an einem Ende eines Winkelhebels sitzt, während das andere eine Glasfeder *G′*, gleich der obigen, trägt, die auf demselben Streifen neben der oben erwähnten schreibt.

Die Zähne des Zahnrades hoben das Röllchen *R* und mit ihm das Hebelende langsam an und liessen es rasch wieder sinken; dies geschah bei jeder vollen Umdrehung sechsmal, also entstand alle zehn Sekunden ein Zacken auf dem Papier. Fig. 4 stellt ein Stück eines derartig beschriebenen Papierstreifens dar.

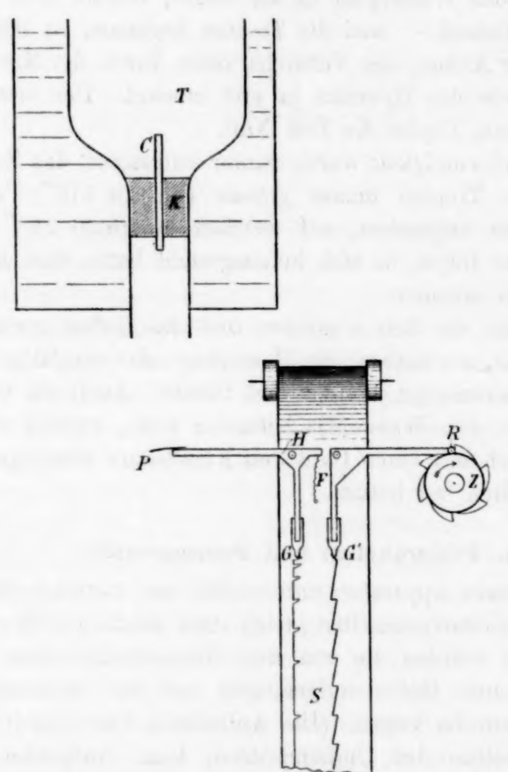


Fig. 3[1]).

Fig. 4.

Das Tropfgefäss bestand aus einem weiten Trichterrohr *T*, welches sich in einem Thermostaten befand und den Boden desselben durchsetzte; die engere Öffnung des Trichters wurde

[1]) Durch ein Versehen ist die von der Feder *G* gezeichnete Linie falsch dargestellt; das Intervall zwischen zwei Zacken nimmt von unten nach oben (vom Anfang zum Ende des Versuchs) zu, nicht wie gezeichnet ab.

durch einen Kautschukstopfen *K* verschlossen, welcher in einer Durchbohrung die Kapillare *C* enthielt.

Gang eines Versuchs mit dem Tropfapparat.

Nachdem die Flüssigkeiten (Wasserglas, Salzsäure und Zusätze) vorgewärmt waren, wurde das Uhrwerk aufgezogen, die Federn mit Farbe versehen, der Papierstreifen eingelegt und der Motor angelassen; war die Geschwindigkeit des letzteren passend reguliert, lief das Papier, ohne hängen zu bleiben, und schrieben die Federn gut, so goss ich unter Umrühren das Wasserglas in die Säure, welche sich bereits in dem Tropfgefäss befand — und die Tropfen begannen zu fallen.

Dies war der Anfang des Versuchs, denn durch die Mischung der Flüssigkeiten wurde das Hydrosol ja erst erzeugt. Der erste Tropfen bezeichnete auf dem Papier die Zeit Null.

Die Tropfgeschwindigkeit wurde immer langsamer, das Zeitintervall zwischen je zwei Tropfen immer grösser (bis zu 110″); als letzter Tropfen wurde der angesehen, auf welchen innerhalb 150″ bis 200″ kein weiterer mehr folgte, da sich herausgestellt hatte, dass dann überhaupt keiner mehr erschien.

Es wurde nun die Zeit abgelesen und das Gefäss gereinigt. Da das Gel adhärierte, so musste die Reinigung sehr sorgfältig erfolgen: Mittels heisser Natronlauge, Wasser und Bürste. Auch die Gläser und Pipetten, in denen sich Wasserglas befunden hatte, wurden ebenso behandelt, da sie sich mit einer Haut von Kieselsäure überzogen, welche ganz ausserordentlich fest haftete.

3. Fehlerquellen und Fehlergrenzen.

Mit Hilfe dieses Apparates untersuchte ich zunächst die Reproduzierbarkeit der Erstarrungszeiten gleich stark alkalischer (bezw. saurer) Hydrosole. Dabei wurden die von dem Glimmerscheibchen ablaufenden Tropfen in einem Gefäss aufgefangen und ihre Gesamtmenge gewogen — der Kontrolle wegen. (Das Aufnahmegefäss erhielt eine passende Gestalt, welche das Umherspritzen, beim Aufprallen auf das Glimmerplättchen, berücksichtigte.)

Wie später stets, so weit es sich um Reproduktion desselben Versuchs handelte, wurde auch hier Volum, Konzentration, Temperatur und Konzentration des Zusatzes innerhalb der Messfehler konstant gehalten. Das Resultat veranschaulicht folgende Tabelle:

Tabelle 2.

Erstarrungszeit in Sek.	416	432	320	300	360	386	370	310
Gewicht aller Tropfen in g	12·4	13·0	10·5	10·8	8·6	10·0	11·4	11·0

Es wurde nun berechnet der mittlere Fehler für die ganze Beobachtungsreihe nach der Formel: $F = \pm\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$, der mittlere Fehler für die einzelne Beobachtung: $f = \pm\sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n-1}}$ (vergl. hierüber: Ostwald, „Hand- und Hilfsbuch für physiko-chemische Messungen" 1893, S. 5, 6).

Es ergab sich:

Tabelle 3.

	Erstarrungszeit		Ausgeflossene Menge	
	Min.	%	g	%
F	17	4·7	0·5	4·55
f	48	13·3	1·4	12·7
Arithmet. Mittel	362	—	11·0	—

Diese Versuchsfehler möchte ich grösstenteils dem Ausgiessen aus den Gläsern beim Ansetzen des Versuches zur Last legen. Jedenfalls sind die dadurch entstehenden Fehler sehr viel grösser als die beim Abmessen mit Pipetten und Büretten entstehenden. Ich suchte sie dadurch zu verringern, dass ich zunächst das Wasserglas in die Salzsäure, dann diese eben entstandene Kieselsäurelösung wieder zurück in das Becherglas goss, welches zuvor das Wasserglas enthalten hatte, und dann erst in das Tropfgefäss entleerte. Allein durch dieses Verfahren war allerdings wieder ein Zeitfehler bedingt, der erheblich war.

Das Resultat ist also, dass die Versuche bis auf etwa 10 % (für die Einzelbeobachtung) reproduzierbar sind. Da bei späteren Versuchen die Erstarrungszeiten stets erheblich grösser waren als die eben angeführten, so darf diese Methode als hinreichend genau angesehen werden.

Hier könnte der Einwand erhoben werden, dass es doch vielleicht genauer gewesen wäre, die Erstarrungszeit nicht vom letzten Tropfen abhängig zu machen, sondern von einem bestimmten Grade der inneren Reibung; diese würde sich aus der Distanz zweier aufeinanderfolgenden Tropfen ergeben.

Ich habe dies auch versucht, aber zu meiner Überraschung gefunden, dass auch bei gut übereinstimmenden Endwerten die Werte der inneren Reibung nach bestimmter Zeit so erstaunliche Abweichungen zeigen, dass von einer Reproduktion derselben gar keine Rede sein kann.

Die Kurven in Fig. 5 werden dies am besten veranschaulichen; als Ordinaten sind hier aufgetragen die Zeitintervalle zwischen zwei

Tropfen (und zwar gerechnet von einem gerade niedergefallenen Tropfen und seinem Vorgänger), als Abscissen die Zeiten vom ersten Tropfen an gerechnet.

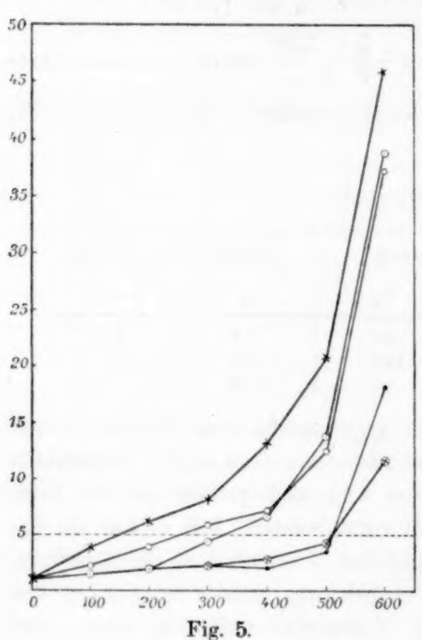


Fig. 5.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich, weichen die Kurven ausserordentlich voneinander ab, und zwar ist dies durch die Verschiedenheit der Ordinaten bedingt.

Legt man durch sämtliche Kurven eine Parallele zur X-Axe, so sind auf diesen allen Punkte gleicher Ordinate bezeichnet, zu welchen man aus dem Bilde leicht die zugehörigen Abscissen findet. Für letztere ist der mittlere Fehler f berechnet; folgende Tabelle giebt eine Übersicht über diese Verhältnisse; es ist hier die Abscisse als „Erstarrungszeit", die Ordinate als „Tropfzeit" aufgeführt.

Tabelle 4.

Tropfzeit	Erstarrungszeit					f		Mittelwert
	Sekunden					Sekunden	%	Sekunden
5	145	260	325	510	510	158	45	350
∞	595	600	600	603	600	4	0·7	600

Tabelle 5.

Erstarrungszeit	Tropfzeit				
Sekunden	Sekunden	Sekunden	Sekunden	Sekunden	Sekunden
0	0·83	1·00	1·60	1·36	1·25
100	1·56	2·27	3·63	1·47	1·56
200	1·78	3·66	6·26	2·00	2·14
300	2·11	5·79	8·16	2·14	4·58
400	2·00	7·05	13·40	2·66	6·67
500	3·50	12·50	20·60	4·37	13·74
595	18·20	—	—	—	—
600	—	37·00	46·40	—	38·60
604	—	—	—	11·76	—
∞	∞	∞	∞	∞	∞

Die Tabelle bestätigt das oben Gesagte. Hiernach erwies sich nunmehr auch eine Inter- oder Extrapolation des letzten Tropfens als unzulässig.

Einzelne Punkte, welche noch hätten Fehler bedingen können, erwiesen sich als belanglos; so z. B. solche, welche aus Veränderungen der Dimensionen der Kapillare hätten entstehen können; es konnten nämlich sämtliche Versuche nach dieser Methode mit ein und derselben Kapillare ausgeführt werden.

Die Wasserglaslösung ändert sich zwar mit der Zeit, und ganz frische (oder eben verdünnte alte) Lösung ergiebt thatsächlich andere Werte der Erstarrungszeiten als viel ältere. Dagegen ist in altem Wasserglas Gleichgewicht eingetreten, bezw. die Umsetzung sehr langsam geworden, denn während erheblicher Zeiten ist sein Verhalten unverändert, wie häufig während der Versuche konstatiert wurde.

Um zu prüfen, ob verdünntes Wasserglas bereits ohne Zusätze erstarrt, wurden zwei Proben desselben (reines und unreines) am 8. Juni 1901 eingeschmolzen und bei 25° aufbewahrt; dieselben waren am 15. Februar 1902 nicht erstarrt; die im Wasserglas enthaltene kolloidale Kieselsäure übt darnach keinen Einfluss auf die Erstarrungszeit aus.

Eine Entmischung der Wasserglaslösung hat nicht stattgefunden; ich stellte dieses dadurch fest, dass ich einen hohen Cylinder mit Wasserglas 16 Tage vollkommen ruhig stehen liess, dann von der Oberfläche und vom Boden Proben entnahm und auf innere Reibung untersuchte; hierbei stimmten die Ausflusszeiten innerhalb weniger als 1% überein.

Des weiteren untersuchte ich noch, ob ein Schütteln der Wasserglaslösung vor dem Versuch Einfluss auf die Erstarrungszeit habe, und gebe das Resultat in folgender Tabelle:

Tabelle 6.

	Erstarrungszeit					Mittel
Geschüttelt	350″	330″	360″	344″	356″	348″ ± 5″
(Ausgefl. Menge)	10·4 g	10·3 g	10·7 g	10·9 g	11·1 g	10·7 g ± 0·2 g
Nichtgeschüttelt	325″	302″	314″	324″	346″	322″ ± 7″
	9·9 g	9·6 g	10·3 g	9·7 g	10·5 g	10·0 g ± 0·2 g

In der Tabelle sind wiederum die ausgeflossenen Mengen unter den entsprechenden Erstarrungszeiten verzeichnet, um eine Kontrolle zu ermöglichen.

Die Unterschiede beider Versuchsreihen liegen innerhalb der Versuchsfehler, der Einfluss des Schüttelns ist also belanglos.

Es hätten ferner noch Fehler entstehen können aus Verschieden-

heiten der Niveaudifferenz; dies wurde dadurch vermieden, dass das Volum der Flüssigkeit in dem Tropfgefäss konstant gehalten und die Kapillare — vermittelst einer Marke — stets auf dieselbe Höhe eingestellt wurde.

Der Druckluftapparat. Der oben beschriebene Tropfapparat leistete sehr gute Dienste, solange es sich um mässige Versuchszeiten handelte; für sehr lange Zeiten war er aber nicht verwendbar; ich konstruierte für solche Fälle einen anderen Apparat, den ich als „Druckluftapparat" bezeichnen will.

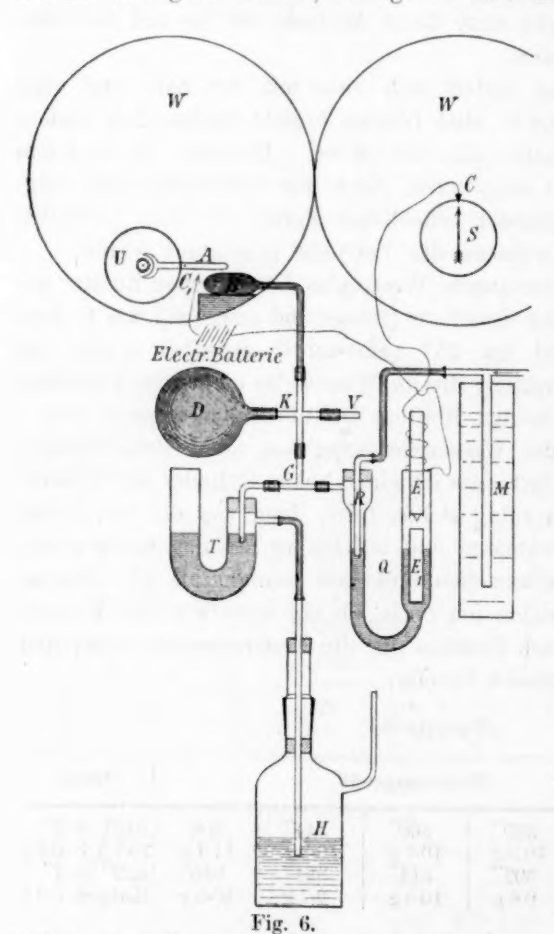


Fig. 6.

Derselbe beruhte auf folgender Methode. Es wurden Luftblasen unter konstantem Druck durch das Hydrosol geleitet; wenn nun Koagulation eintrat, so sollten diese durch die zähe Substanz nicht mehr passieren können; infolgedessen musste der Luftdruck in der Leitung ansteigen und sollte nun eine Uhr arretieren, an welcher dann die Zeit abzulesen war.

Die Einrichtung war folgende:

Durch eine Tropfpumpe (vergl. Ostwald: „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen" 1893, Seite 226) wurde Luft verdichtet; diese passierte zunächst einen Manostaten (ebendaselbst Seite 227) *M* (Fig. 6), welcher aus einem ┬-Rohr bestand, dessen einer Schenkel unter Wasser tauchte und Luft austreten liess, so dass ein etwaiger Überdruck hierdurch ausgeglichen wurde; (um eine konstante Wassersäule zu erhalten, war die Verdunstung durch

etwas auf das Wasser gegossenes Öl gehindert); von hier gelangte die Druckluft durch das Quecksilberventil *Q*, das erst später beschrieben werden soll, nach der Gabel *G*, um sich nun teils in das Hydrosol *H* abzuzweigen, teils durch das +-Rohr *K* nach der Gummiblase *B* zu begeben, welche sich in einer Weckeruhr *W* befand.

Solange durch *H* noch Luft austrat, genügte der Druck in der Leitung nicht, um das Bläschen *B* voll aufzublasen; wurden aber die Luftblasen am Austritt bei *H* verhindert — etwa durch Zusammendrücken des Verbindungsschlauches —, so stieg alsbald der Druck bis zu der durch den Manostaten bedingten Grenze und trieb nunmehr die Gummiblase *B* straff auf; hierbei stiess ein auf diese geklebter Hartgummikeil an den Ankerhebel *A* der Unruhe *U* und hemmte dessen Bewegung, so dass die Uhr stehen blieb.

Zum Anlassen der Uhr benutzte ich den Druckball *D*: Ein rascher Druck auf diesen trieb die Blase *B* auf und liess sie sofort wieder zusammenfallen; der Ankerhebel erhielt so einen Anstoss und setzte die Uhr in Gang.

Leider zeigte sich hier eine sehr unliebsame Erscheinung: Die Luftblasen machten sich in dem werdenden Gel einen Kanal, der ständig Luft hindurch liess, so dass die Uhr nicht arretiert wurde und also auch keine Erstarrungszeit angab.

Diese Schwierigkeit liess sich dadurch beseitigen, dass an Stelle des kontinuierlichen Durchströmens der Luftblasen ein periodisches gesetzt wurde.

Zu diesem Zwecke schaltete ich nach verschiedenen vergeblichen Versuchen in die Luftleitung ein Quecksilberventil *Q* ein, welches alle 30″ geöffnet und gleich wieder geschlossen wurde.

Nun entstand kein Kanal, und der Apparat funktionierte zu voller Zufriedenheit.

Das Ventil *Q* ist folgendermassen konstruiert. In einem U-Rohr befindet sich Quecksilber; auf diesem schwimmt in dem einen Schenkel ein Eisenstab *E*1; wird dieser von dem Elektromagneten *E* angezogen, so sinkt das Niveau des Quecksilbers, und dadurch wird die untere Öffnung des Rohres *R* (im anderen Schenkel des U-Rohres), welches die Druckluft zuführt, bisher aber verschlossen war, freigelegt, und es kann Luft das Ventil passieren.

Der Elektromagnet wurde dadurch bethätigt, dass der Sekundenzeiger *S* alle 30″ durch einen Kontakt *C* die elektrische Batterie mit dem Elektromagneten *E* verband.

Da nun, wie sich in der Folge zeigte, die Uhr stets in der Art

stehen blieb, dass der Zeiger den Kontakt berührte, was unnötigen Stromverbrauch bedingte, ferner die Luftblasen noch immer zu häufig einander folgten, so schaltete ich noch einen weiteren Kontakt ein; dieser befand sich auf der Rückseite der Uhr bei C_1 derart, dass er von dem Ankerhebel A bei jeder Schwingung einmal berührt wurde. Trat das Gummibläschen B nun in Funktion, so drückte es den Anker von C_1 fort, und der Stromschluss war aufgehoben; beide Kontakte waren natürlich hintereinander geschaltet. Während der Sekundenzeiger über seinen Kontakt hinwegglitt, wurde durch den Anker der Strom dreimal geschlossen und wieder geöffnet; jedesmal traten nur zwei bis drei Luftblasen bei H aus.

In dieser Form funktionierte der Apparat völlig zufriedenstellend, ebenso gut als der Tropfapparat, welchem er dadurch überlegen war, dass er 24 Stunden in Thätigkeit sein konnte, während letzterer kaum länger als eine Stunde zu verwenden war und dabei doch noch gelegentlicher Aufsicht bedurfte.

Infolge allzugrosser Empfindlichkeit konnte es geschehen, dass der Apparat zu früh reagierte, d. h. einen sehr viel geringeren Zähigkeitsgrad angab, als er sollte. Um die Empfindlichkeit herabzusetzen, ordnete ich an dem +-Rohr K eine Kapillare V an, welche mit der Aussenluft korrespondierte; nach der Öffnung des Ventils Q vergeht nämlich eine sehr lange Zeit, bis aus H Luftblasen austreten; es erfährt daher die Gummiblase B momentan den vollen durch den Manostaten M bedingten Druck, welcher erst sinken kann, nachdem bei H Luft ausgetreten ist, was um so länger dauert, je zäher das Sol geworden ist. Ferner kommt das Volum von B in Betracht: Es gehören mehrere Luftblasen dazu, B zu füllen; ist B nun bereits aufgebläht, wenn Q aufs neue Luft austreten lässt, so genügt der grosse Anfangsdruck — wenn er auch nur einen Moment herrscht —, um B völlig aufzutreiben und so die Uhr zu arretieren. Durch die Kapillare V kann sich nun B jedesmal völlig entleeren, während Q geschlossen ist, so dass B bei jeder Öffnung von Q aus dem schlaffen Zustande erst völlig gefüllt werden muss; das geschieht aber nur, wenn der Manostatendruck etwas länger herrscht (es handelt sich nur um Bruchteile von Sekunden!), d. h. wenn bei H gar keine Luft mehr heraus kann. Die Einrichtung bewährte sich sehr gut, zeitigte aber einen neuen Übelstand.

Durch die Kapillare konnte ich nämlich nicht nur aus B die Luft entfernen, sondern auch aus dem Zweige der Leitung, welcher in das Sol führte; infolgedessen stieg das Sol in das eintauchende Rohr zurück bis zur Höhe des äusseren Niveaus oder, wenn es zäher wurde, nicht

ganz bis zu dieser. Trat Erstarrung ein, so hatte der Luftdruck nicht nur wie früher die Gelschicht zu durchbrechen, deren Höhe durch die Entfernung der unteren Öffnung des eintauchenden Luftzuführungsrohres vom Flüssigkeitsspiegel bestimmt ist, sondern auch noch einen Gelpfropfen aus dem Rohr herauszuschieben, dessen Höhe variabel war; so wurde ein gegen früher zu geringer Zähigkeitsgrad fixiert, und ausserdem entstanden auch noch Unregelmässigkeiten.

Ich schaltete, um dieser Unannehmlichkeit zu begegnen, dem Hydrosol ein Rückschlagventil *T* vor. Es war dies wiederum ein Quecksilberventil.

Das von der Gabel *G* abgezweigte Rohr war mittels eines durchbohrten Stopfens in das weite Rohr *T* eingesetzt und tauchte mit seiner unteren Öffnung unter Quecksilber, welches sich in diesem befand; durch das Quecksilber trat Luft in *T* hinein und bei dem Ansatz unter dem Stopfen wieder hinaus, um nun in das Erstarrungsgefäss geleitet zu werden.

War nun *T* am unteren Ende verschlossen, so hatte die Druckluft ausser der Flüssigkeitssäule im Erstarrungsgefäss auch noch die Quecksilbersäule in *T* zu überwinden — beide waren ja hintereinander geschaltet; allein dieser vermehrte Druck erreichte den durch den Manostaten gegebenen, und die Uhr ging nun überhaupt nicht mehr.

Aus diesem Grunde gab ich *T* die Gestalt eines *U* und liess den einen Schenkel desselben mit der Aussenluft in Verbindung; bei einigem Nachdenken wird man den Nutzen dieser Einrichtung aus der Figur leichter erkennen, als aus einer breiteren Schilderung: Die Druckluft hat nicht mehr Quecksilbersäule + Solsäule zu überwinden, sondern nur eine von beiden gleich dem Druck der Quecksilbersäule im offenen Schenkel von *T*.

Es erwies sich übrigens als gut, alle Luftzuleitungsrohre, die in Flüssigkeit eintauchten, dicht über ihrer unteren Öffnung seitlich mit Löchern zu versehen, da die Luft so leichter austritt.

Übrigens giebt dieser Apparat einen ganz anderen Zähigkeitsgrad an als der Tropfapparat, so dass die Resultate beider nicht miteinander vergleichbar sind; dagegen können die Ergebnisse der Glasumkehrungsmethode sehr wohl mit denen des Druckluftapparates verglichen werden, da beide fast identische Zähigkeitsgrade angaben.

4. Vorversuche.

Bei meinem Vorstudium prüfte ich zunächst Angaben von Graham und anderen, dass Graphit, Kohlensäure und Schütteln oder Rühren des

Sols das Erstarren begünstigen sollen. Ich fand aber, dass ein wesentlicher Einfluss dieser Faktoren garnicht vorhanden ist, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist. Es wurde hier dasselbe Hydrosol in vier Proben geteilt und diese gleichzeitig den verschiedenen Einflüssen ausgesetzt. Da das Sol sehr schwach alkalisch war, so ist die Verzögerung durch CO_2 erklärlich.

Tabelle 7.

Versuche über etwaigen Einfluss von:

Graphit	Rühren	Kohlensäure	Gegenprobe
5'	5'	8'	5'
5'	5'	18'	5'
5'	5'	19'	5'
5'	5'	18'	5'
5'	5'	11'	5·7'

Darauf studierte ich den Einfluss der OH-Ionen und hatte sofort ein merkwürdiges Resultat.

Ich arbeitete nach der oben erwähnten Stabmethode und bestimmte jeden Kurvenpunkt einmal bei etwa 18°, dann wiederholte ich die ganze Reihe bei 25°. Beide Kurven lassen bereits eine Gesetzmässigkeit klar erkennen; sie sind in Fig. 1 dargestellt.

Als Ordinaten sind die absoluten Alkaliüberschüsse in Kubikzentimetern, als Abscissen die Koagulierungszeiten aufgetragen.

Auch später habe ich stets die Erstarrungszeiten nicht die ihnen reziproken Geschwindigkeiten gebraucht, obschon letztere ja allgemein zur Darstellung der Beziehungen zwischen chemischer Reaktion und Zeit benutzt werden; denn hierdurch wurde in der graphischen Darstellung eine weit grössere Anschaulichkeit erzielt, indem bei kleinen Geschwindigkeiten die geringen absoluten Änderungen in den Kurven schwer erkennbar waren.

Was den Überschuss von OH-Ionen anbelangt, so liegt es ja am nächsten, denselben durch Zusatz von Natronlauge zu bewirken; allein dadurch könnte die Menge der überhaupt ausfallenden Kieselsäure geändert werden, da teilweise Salzbildung eintreten würde.

Dass ein Teil der Kieselsäure in alkalischer Lösung nicht kolloidal, sondern als Salz vorhanden ist, geht einerseits hervor aus den Leitfähigkeitsversuchen von Kohlrausch[1]), andererseits aus der Thatsache,

[1]) Vergl. Kohlrausch, Über Lösungen von Natriumsilikaten; insbesondere auch über einen Einfluss der Zeit auf deren Konstitution: Diese Zeitschr. **12**, 773 (1893).

dass Kieselsäure als Silikat im Dialysator aus Wasserglaslösung hinausdiffundiert, was ich durch zwei unabhängige Versuche feststellte.

Deswegen wurde an Stelle von Natronlauge Wasserglaslösung verwandt, was um so eher geschehen konnte, als letztere für sich in den in Frage kommenden Zeiten nicht erstarrt, und daher ein Einfluss der in derselben enthaltenen Kieselsäure nicht in Frage kommt.

Bei jedem Versuch wurde konstant gehalten:

das Gesamtvolum = 125 ccm,
das Volum der Salzsäure bestimmter Normalität = 25 „ ,
das Volum der Wasserglaslösung von bestimmtem Alkali- und Kieselsäuregehalt = 25 „ .

Das Wasserglas enthielt 8·969 % SiO_2, das Hydrosol also 1·795 % SiO_2.

Variiert wurde nur der Überschuss Alkali (Wasserglas), so dass für die Erstarrungszeit allein der Einfluss der *OH*-Ionenkonzentration in Frage kam.

Die Vorversuche über diese Erscheinung sind in folgender Tabelle verzeichnet; beide Versuchsreihen zeigen ebenso wie die Kurven denselben Charakter.

Tabelle 8.

Vorversuche über den Einfluss von *OH*-Ionen.

Überschuss von Alkali	Erstarrungszeit	
	bei ca. 18°	bei ca. 25°
0·0 ccm	6·75 Min.	3·17 Min.
0·5	2·90	1·50
1·0	2·10	1·33
1·5	2·12	1·45
2·0	2·22	1·67
2·5	2·67	1·83
3·0	3·13	2·17
3·5	3·50	2·67
4·0	4·08	3·17
5·0	5·22	4·08

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, wirken die *OH*-Ionen mit ihrer wachsenden Konzentration zuerst beschleunigend, dann aber verzögernd auf die Gelbildung ein: Die Kurve weist einen Umkehrpunkt auf, ein Minimum.

Es zeigt sich auch schon hier, dass der Vorgang bei höherer Temperatur schneller, aber sonst analog verläuft.

Ähnliche Vorversuche wurden nun mit sauren Hydrosolen angestellt, nur wurde bei diesen die Glasumkehrungsmethode benutzt, weil diese für längere Zeiten geeigneter ist.

Das Resultat enthält folgende Tabelle:

Tabelle 9.

Vorversuche über den Einfluss von *H*-Ionen.

Überschuss der Salzsäure	Erstarrungszeit
11 ccm	160 Min.
12	105
13	80
14	65
15	43
20	20

Die Katalyse der *H*-Ionen weist keinen Umkehrpunkt auf, wenn sie durch eine Kurve dargestellt wird (vergl. Fig. 2); vielmehr zeigt sie einen ständigen Abfall, d. h. die *H*-Ionen bewirken mit ihrer wachsenden Konzentration eine wachsende Beschleunigung des Vorganges. Die Steilheit der Kurve nimmt mit dem Salzsäureüberschuss rasch zu, d. h. derselben Differenz in der *H*-Ionenkonzentration entspricht im schwach sauren Gebiet ein sehr grosser, im stark sauren ein sehr kleiner Unterschied der Erstarrungszeiten; bei späteren Versuchen tritt dies sehr viel deutlicher zu Tage als in Fig. 2.

Ich möchte an dieser Stelle ausdrücklich hervorheben, dass die *H*-Ionen die Erstarrung niemals auch nur annähernd in solchem Masse zu beschleunigen vermögen, wie die *OH*-Ionen dies thun; denn während bei sonst gleichen Bedingungen (Konzentration der Kieselsäure, Temperatur) ein Überschuss von 0·025 Molen *NaOH* in einem Liter eine Erstarrungszeit = 1 Minute zur Folge hat, resultiert aus einem Überschuss von 1·830 Molen *HCl* in einem Liter nur eine solche von 1200 Minuten (vergl. Tabelle 14). Dieser grossen Zeitdifferenzen wegen konnte ich auch nicht wohl beide Kurven in ein und dasselbe Koordinatensystem eintragen.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die ungewöhnlichen Beziehungen zwischen Erstarrungszeit und Konzentration von *H*-, bezw. *OH*-Ionen in anscheinend regelmässiger Weise verlaufen, und ich ging nun dazu über, diese Verhältnisse eingehender nach den oben beschriebenen exakten Methoden zu untersuchen.

Zunächst suchte ich den Einfluss der Konzentration der Kieselsäure festzustellen. Folgende Tabellen 10 und 11 zeigen denselben bei alkalischen wie bei sauren Hydrosolen.

Die graphischen Darstellungen finden sich in Fig. 7 und 8; beide sind mit dem Tropfapparat erhalten worden.

Tabelle 10.

Alkalische Hydrosole.

Einfluss der Konzentration von Kieselsäure auf die Erstarrungszeit.

Mole Kieselsäure in 1 Liter	Erstarrungszeit			Mittelwert
	Min.	Min.	Min.	Min.
0·270	0·81	0·81	0·81	0·81
0·222	2·67	3·17	2·92	2·92
0·135	32·00	43·67	27·67	34·45

Tabelle 11.

Saure Hydrosole.

Einfluss der Konzentration von Kieselsäure auf die Erstarrungszeit.

Mole Kieselsäure in 1 Liter	Erstarrungszeit			Mittelwert
	Min.	Min.	Min.	Min.
0·663	20·83	21·95	20·57	21·12
0·707	16·00	16·00	13·43	15·15
0·757	10·00	10·00	10·00	10·00

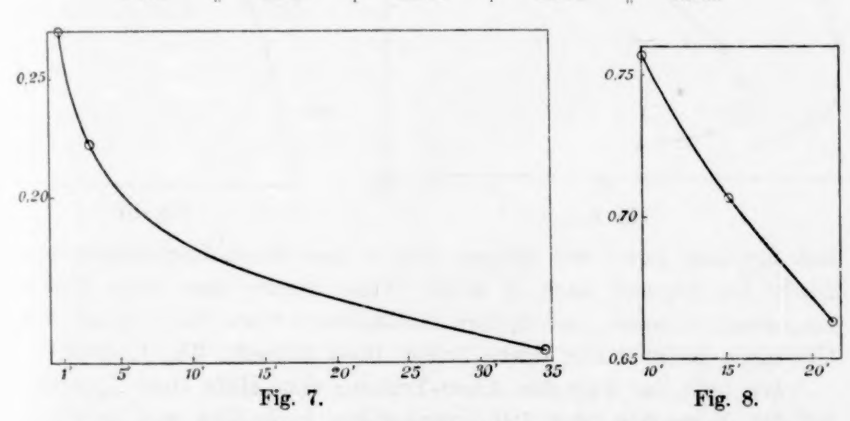


Fig. 7. Fig. 8.

Diesen benutzte ich nun auch, um die Ergebnisse der Vorversuche quantitativ festzulegen. Es werden hier die Ergebnisse der Vorversuche bestätigt: Die Katalyse der *OH*-Ionen zeigt wieder das Minimum, die der *H*-Ionen den gleichförmigen Abfall. Die Kurven sind in Fig. 9 und 10 dargestellt, die zugehörigen Tabellen mögen hier folgen.

An dieser Stelle möchte ich bemerken, dass der Koagulation eines Hydrosols von Kieselsäure, wie schon **Graham** bekannt war, eine Trübung der Flüssigkeit voraufgeht, welche vermutlich darauf beruht, dass

Tabelle 12.

Einfluss der OH-Ionenkonzentration.

Mol $NaOH$ in 1 Liter	Erstarrungszeit					Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·0284	1·33	1·33	1·42	1·30	1·25	1·33
0·0341	0·83	0·77	0·87	0·78	0·80	0·82
0·0398	0·92	0·92	0·90	0·82	0·83	0·83
0·0455	0·92	0·92	0·83	0·83	—	0·89
0·0569	1·07	0·88	0·93	1·00	0·88	0·95
0·0798	1·45	1·42	1·77	1·48	1·07	1·43
0·1139	2·73	—	2·85	1·77	2·23	2·40

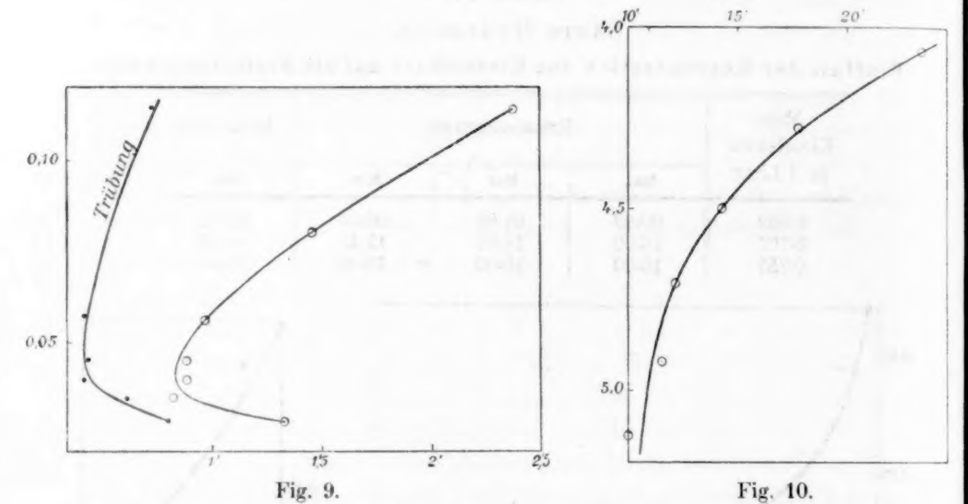


Fig. 9. Fig. 10.

sich der feste Anteil des späteren Gels in ganz feinen Partikelchen auszuscheiden beginnt; auch in dieser Weise könnte man einen Erstarrungspunkt fixieren und optisch beobachten, wozu der Apparat von Öttingen geeignet sein dürfte (vergl. Diese Zeitschr. **33**, 1. 1900).

Ich habe das Auftreten dieser Trübung ohne Hilfe eines Apparates bei den Versuchen über OH-Ionenkatalyse beobachtet und in Fig. 9 mit eingetragen; eine Tabelle darüber gebe ich nicht, da die Beobachtungen keinen Anspruch auf Genauigkeit haben. Es scheint darnach diese Trübung regelmässig aufzutreten und durch OH-Ionen analog beeinflusst zu werden, wie die durch den Tropfapparat angegebenen Erstarrungszeiten.

Der Gehalt an Kieselsäure betrug bei diesen Versuchen konstant 1·625 %; es wurde reines Natronwasserglas verwendet (kohlensäurefrei). Bei den nun folgenden Versuchen über H-Ionenkatalyse wurde ver-

dünnte käufliche Wasserglaslösung verwendet; das Hydrosol enthielt hier konstant 4·57 % Kieselsäure.

Tabelle 13.

Katalyse der *H*-Ionen.

Mol *HCl* in 1 Liter	Erstarrungszeit					Mittelwert
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min	Min.
4·07	24·08	23·33	24·12	23·17	23·33	23·6
4·28	19·00	19·03	17·25	15·42	17·33	17·08
4·49	15·17	15·92	13·33	11·50	15·73	14·33
4·71	10·83	13·00	11·00	12·58	13·42	12·17
4·92	10·37	12·00	11·67	11·83	12·00	11·57
5·13	9·92	10·00	10·00	10·00	10·07	10·00

Fig. 10 zeigt die graphische Darstellung dieser Erscheinung.

Bei dieser ausgeprägten Eigenart beider Kurven musste sich ganz von selbst die Frage aufdrängen, ob zwischen ihnen etwa ein Zusammenhang bestände. Es stellte sich heraus, dass im schwach sauren Gebiet eine Annäherung zwischen beiden Kurven besteht, indem die Kurve der *OH*-Ionenkatalyse sich in dieses fortsetzt. Ob aber beide Kurven in einer Spitze zusammenlaufen oder sich einander asymptotisch nähern, vermag ich nicht zu entscheiden.

Die Versuche hierüber wurden mit dem Druckluftapparat ausgeführt, welcher übrigens denselben Zähigkeitsgrad angab wie die Glasumkehrungsmethode, so dass er bei sehr langen Zeiten durch diese ersetzt werden konnte (vergl. Fig. 11).

Tabelle 14.

Zusammenhang der Kurven.

Mol in 1 Liter *NaOH*	Mol in 1 Liter *HCl*	Erstarrungszeit				Mittel
		Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·225	—	25	27	—	—	26
0·150	—	9·5	11	—	—	10·25
0·118	—	3	3·5	—	—	3·25
0·085	—	2·5	3	—	—	2·75
0·050	—	2	2·5	—	—	2·25
0·025	—	1	1	—	—	1
0·005	—	4·75	5·25	—	—	5
0·000	0·000	855	2820	2640	2880	2300
—	0·015	9900	2820	8400	—	7040
—	0·025	25920	23160	—	—	24540
—	0·075	28680	30120	—	—	29400
—	0·138	25920	27360	—	—	26640
—	0·325	17280	15840	—	—	16560
—	0·890	4200	2940	—	—	3580
—	1·830	1320	1080	—	—	1200

Bei diesen Versuchen wurden konstant gehalten:

das Gesamtvolum	= 40 ccm,
das Volum Wasserglas	= 10 „ ,
das Volum $^1/_1$-norm. Salzsäure	= 10 „ .

Das Wasserglas enthielt: 2·3 Mole SiO_2 und Mole Alkali.
Das Hydrosol enthielt: 0·575 Mole SiO_2 und Mole Alkali.
Variiert wurden nur die Überschüsse an Wasserglas (Alkali), bezw. Salzsäure [1]).

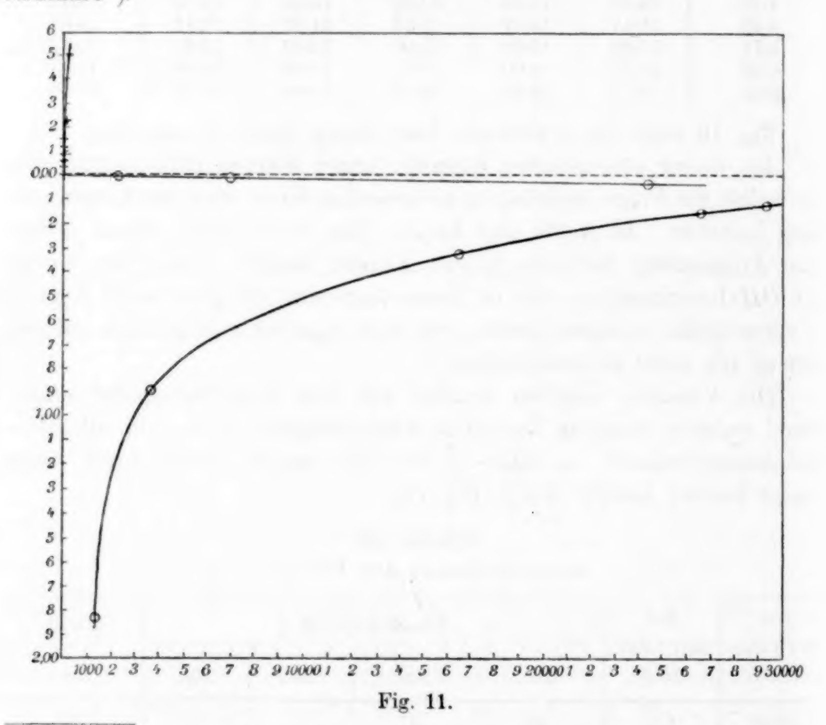


Fig. 11.

[1]) An dieser Stelle glaube ich auf Hardys „isoelektrischen Punkt" verweisen zu sollen. Hardy meint, im isoelektrischen Punkt müsse Koagulation, bezw. Fällung eintreten.

Auf meinen Fall übertragen heisst das: Im isoelektrischen Punkt muss die Erstarrungszeit ihr Minimum erreichen (unter sonst gleichen Umständen); meiner Ansicht nach ist dieser isoelektrische Punkt ein reiner Konzentrationspunkt; er würde demnach auf der Ordinatenaxe und in gleicher Höhe mit dem Umkehrpunkt desjenigen Kurventeils liegen, welchen die Katalyse der OH-Ionen darstellt, denn hier befindet sich das Minimum der Erstarrungszeit.

Vergl. Hardy, Eine vorläufige Untersuchung der Bedingungen, welche die Stabilität von nicht umkehrbaren Hydrosolen bestimmen (Diese Zeitschr. **33**, 3. 1900).

Bisher war im Thermostaten bei 25° gearbeitet worden; es interessierte mich nun, den Einfluss der Temperatur festzustellen. Für diesen Zweck benutzte ich Hydrosole von solchen Überschüssen an Alkali, bezw. Säure, welche ein Minimum der Erstarrungszeit hervorriefen; desgleichen wählte ich eine geeignete Konzentration der Kieselsäure aus den oben angeführten Tabellen.

Diese Versuche wurden wiederum mit dem Tropfapparat ausgeführt; ich gebe die Resultate in den folgenden beiden Tabellen, deren erste den Einfluss der Temperatur bei konstanter Konzentration von *OH*-Ion zeigt, während sich die zweite auf konstanten Überschuss von *H*-Ion bezieht.

Tabelle 15.

Einfluss der Temperatur bei alkalischen Hydrosolen.

Temperatur	Erstarrungszeit							Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
35°	14·33	15·50	14·33	14·83	14·83	12·33	12·23	14·05
45°	4·30	10·57	7·50	8·50	10·00	11·00	—	8·65
55°	2·90	4·28	4·30	5·67	5·83	5·88	—	4·82

Tabelle 16.

Einfluss der Temperatur bei sauren Hydrosolen.

Temperatur	Erstarrungszeit				Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
25	10·00	10·00	9·92	10·07	10·00
30	7·50	7·25	7·00	—	7·25
35	3·67	5·00	5·95	5·95	5·15
40	4·50	4·33	3·50	--	4·12

Die zu den Tabellen gehörigen Kurven finden sich in Fig. 12 und 13. Sie lassen erkennen, dass die Erstarrung mit steigender Temperatur schneller vor sich geht.

Hiermit war der Hauptteil der Arbeit erledigt, und es erübrigte nur noch festzustellen, in welchem Umfang die dargelegten Verhältnisse Geltung haben.

Zu diesem Behuf wurden die charakteristischen Kurven unter mannigfaltig abgeänderten Versuchsbedingungen reproduziert, und zwar unter Benutzung der Glasumkehrungsmethode (sofern nicht ausdrücklich anders bemerkt ist); jeder Punkt der Kurve wurde in der Regel nur zweimal bestimmt.

Zunächst wurden — wie schon oben erwähnt — zwei verschiedene Proben miteinander verglichen, und zwar reines festes Natronwasserglas

in kohlensäurefreiem Wasser gelöst und die (sehr unreine) käufliche Lösung, beide von möglichst gleichem Gehalt an Kieselsäure und Alkali.

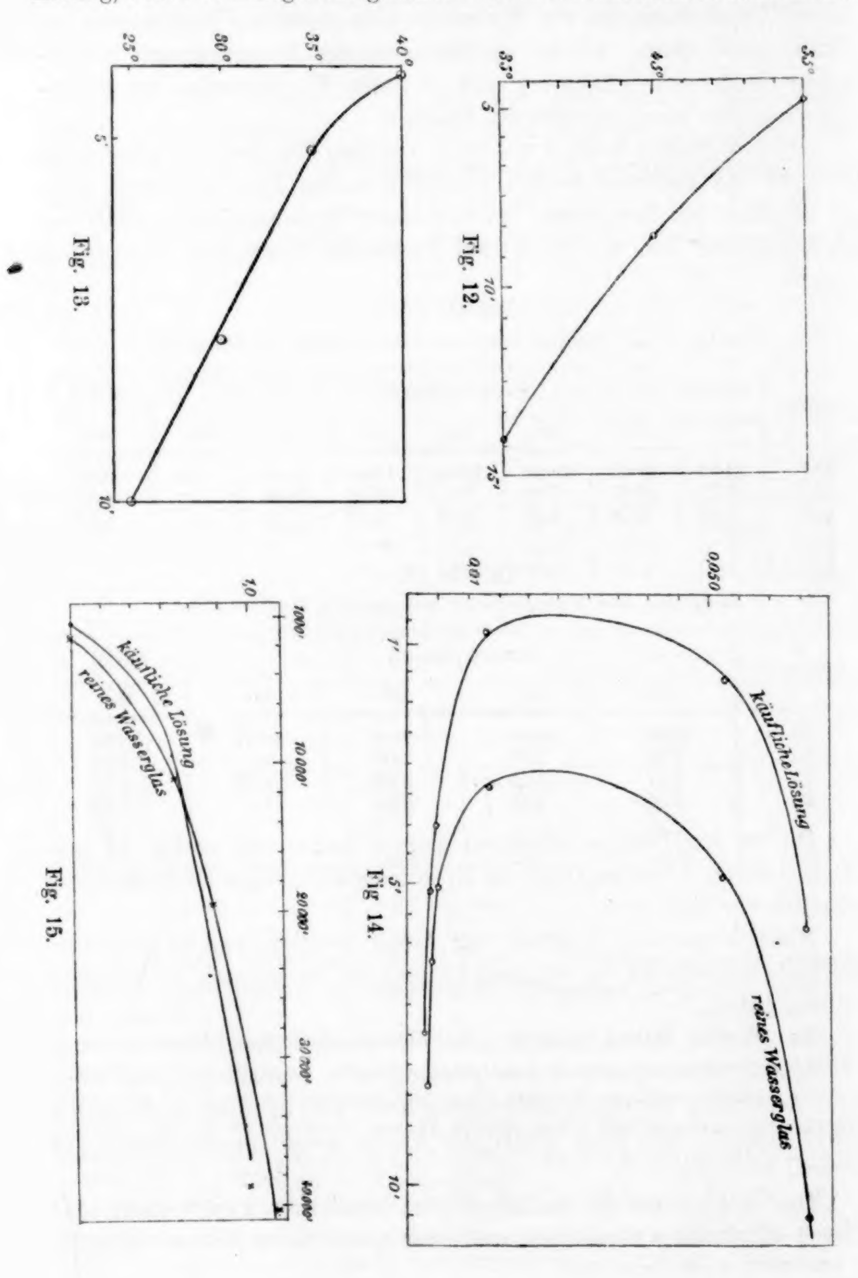


Fig. 13.

Fig. 12.

Fig. 15.

Fig 14.

Fig. 14 zeigt die *OH*-Ionen-, Fig. 15 die *H*-Ionenkatalyse; dazu gehören folgende beide Tabellen 17 und 18. Bei diesen und allen weiteren Vergleichungen zeigen die Kurven stets den charakteristischen Verlauf; die Verschiedenheiten äussern sich nur in Verschiebungen des Koordinatensystems.

Tabelle 17.

Vergleich verschiedener Proben Wasserglas.

Katalyse der *OH*-Ionen bei 25°.

Mol *NaOH* in 1 Liter	Reines Wasserglas			Käufliche Lösung		
	Erstarrungszeit		Mittel	Erstarrungszeit		Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·00264	8·33	8·33	8·33	7·50	—	7·50
0·00396	6·50	6·25	6·38	3·25	6·50	5·13
0·00528	4·67	5·50	5·08	5·00	3·00	4·00
0·01320	3·58	3·50	3·55	0·83	0·67	0·75
0·05280	5·33	4·50	4·92	1·58	1·58	1·58
0·06600	10·50	—	10·50	6·00	6·50	6·25

Tabelle 18.

Vergleich verschiedener Proben Wasserglas.

Katalyse der *H*-Ionen bei 25°.

Mol *HCl* in 1 Liter	Reines Wasserglas			Käufliche Lösung		
	Erstarrungszeit		Mittel	Erstarrungszeit		Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·375	—	—	—	80666	—	80666
0·750	40332	—	40332	—	—	—
1·125	38830	—	38830	37333	36000	36667
1·500	15833	23000	19416	24500	—	24500
1·875	13666	12933	13299	12933	10083	11508
3·000	4200	2883	3542	2816	2633	2725

Aus Fig. 14, Tabelle 17, bezw. Fig. 15, Tabelle 18 geht hervor, dass die käufliche Lösung rascher erstarrt als reines Wasserglas, dass aber bei beiden die Erscheinung denselben Verlauf nimmt.

Es schien ferner erforderlich festzustellen, ob verschiedene Säuren die gleiche Erscheinung hervorrufen; es wurden daher Schwefelsäure und Salzsäure von gleichem Titer miteinander verglichen, was natürlich nur bei sauren Solen einen Sinn hat. Die Kurven Fig. 16 und folgende Tabelle zeigen das Ergebnis.

Das Erstarren geht hiernach bei Anwendung von Salzsäure rascher als bei Schwefelsäure.

Tabelle 19.

Vergleich verschiedener Säuren.

Mol in 1 Liter	Salzsäure			Schwefelsäure		
	Erstarrungszeit		Mittel	Erstarrungszeit		Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·150	10140	9810	9975	11100	—	11100
0·225	—	—	—	8250	8640	8445
0·300	8340	—	8340	6840	7020	6930
0·375	—	—	—	5340	5700	5520
0·450	3930	—	3930	—	—	—
0·600	2910	—	2910	3960	2880	3420
0·750	2580	—	2580	—	—	—
1·200	1080	—	1080	—	—	—

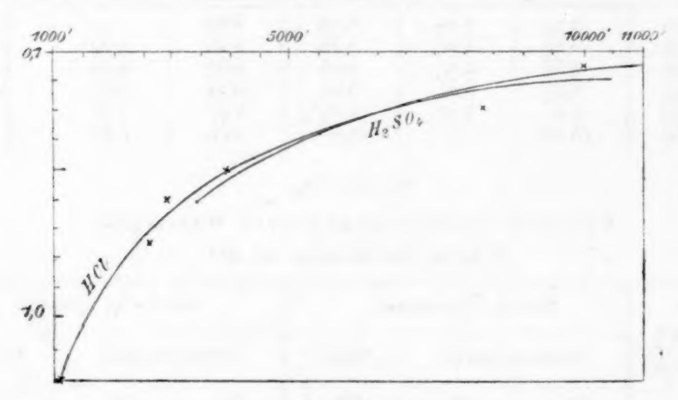


Fig. 16.

Des weiteren wurden noch verschiedene Konzentrationen verglichen, und zwar ist hier ausser den beiden üblichen Kurven auch das schwach saure Gebiet mit in Betracht gezogen; indes ist bei allen dreien der Gehalt an Kieselsäure verschieden, so dass diese drei Kurventeile nicht in Zusammenhang gebracht werden dürfen. Fig. 17, 18, 19 und folgende Tabellen veranschaulichen diese Beziehungen.

Wie schon oben erwähnt, nimmt die Erstarrungszeit mit wachsender Konzentration der Kieselsäure ab; doch zeigen die Kurven den typischen Verlauf. Da hierbei die geringere Konzentration aus der grösseren derart hergestellt wurde, dass letztere mit denselben absoluten Zusätzen von überschüssigem Wasserglas, bezw. Salzsäure reproduziert und dann verdünnt wurde, so ist es erklärlich, dass die jeweilig verglichenen Kurven verschieden stark gekrümmt sind; gleichwohl zeigen sie alle denselben Charakter.

Tabelle 20.
Vergleich verschiedener Konzentrationen von SiO_2. Katalyse der OH-Ionen.

Mol. $NaOH$ in 1 Liter	Erstarrungszeit bei 25°			Erstarrungszeit bei 25°		
	0·575 Mol SiO_2 in 1 L.		Mittel	0·418 Mol SiO_2 in 1 L.		Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·225	25·00	27·00	26·00	—	—	—
0·150	9·50	11·00	10·25	—	—	—
0·118	3·00	3·50	3·25	—	—	—
0·099	—	—	—	791·00	735·00	763·00
0·085	2·50	3·00	2·75	—	—	—
0·076	—	—	—	240·00	264·00	252·00
0·050	2·00	2·50	2·25	15·50	15·50	15·50
0·032	—	—	—	4·50	4·50	4·50
0·025	1·00	1·00	1·00	—	—	—
0·017	—	—	—	10·00	10·00	10·00
0·005	4·75	5·25	5·00	—	—	—

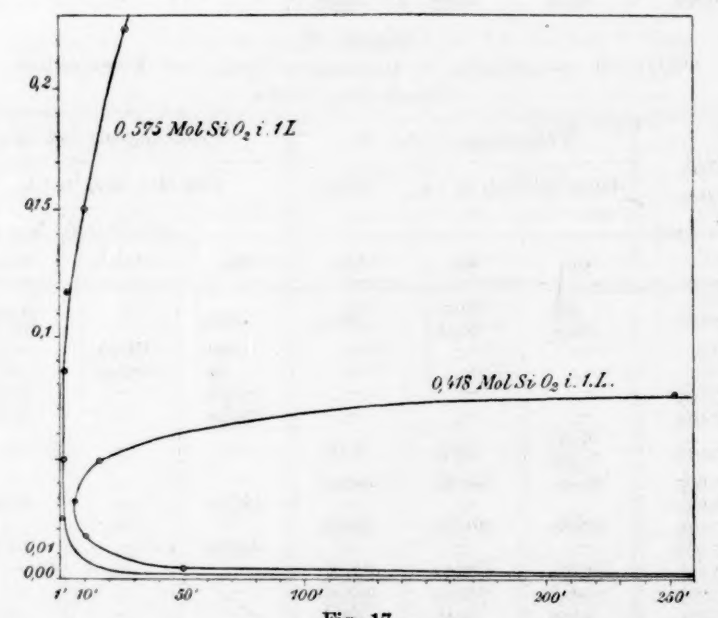


Fig. 17.

Fig 18.

Tabelle 21.
Vergleich verschiedener Konzentrationen von SiO_2. Katalyse der H-Ionen.

Mol HCl in 1 Liter	Erstarrungszeit bei 25° 0·1485 Mol SiO_2 in 1 L.		Mittel	Erstarrungszeit bei 25° 0·524 Mol SiO_2 in 1 L.		Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·045	—	—	—	25600	19800	22700
0·075	—	—	—	28800	28800	28800
0·150	—	—	—	23040	—	23040
0·300	—	—	—	12960	—	12960
0·375	80666	—	80666	—	—	—
0·450	—	—	—	10080	—	10080
0·600	—	—	—	—	8640	8640
0·750	—	—	—	—	5760	5760
1·125	37333	36000	36667	—	—	—
1·200	—	—	—	—	1620	1620
1·500	—	24500	24500	—	—	—
1·875	10083	12933	11508	—	—	—
3·000	2816	2633	2725	—	—	—

Tabelle 22.
Vergleich verschiedener Konzentrationen von Kieselsäure.
Schwachsaures Gebiet.

Mol HCl in 1 Liter	Erstarrungszeit bei 25° 0·575 Mol SiO_2 in 1 L.		Mittel	Erstarrungszeit bei 25° 0·33 Mol SiO_2 in 1 L.		
	Min.	Min.	Min.	Min.	Mol $NaOH$ in 1 L.	Mol HCl in 1 L.
0·000	855 2820	2640 2880	2300	2880	—	0·000
—	—	—	—	1260	0·003	—
—	—	—	—	50	0·005	—
0·007	—	—	—	14400	—	0·007
0·014	—	—	—	24480	—	0·014
0·015	9900 2820	8400	7040	—	—	—
0·025	25920	23160	24540	—	—	—
0·043	—	—	—	44640	—	0·043
0·075	28680	30120	29400	—	—	—
0·078	—	—	—	36000	—	0·078
0·138	25920	27360	26640	—	—	—
0·325	17280	15840	16560	—	—	—
0·890	4200	2940	3580	—	—	—
1·830	1320	1080	1200	—	—	—

Fig. 19.

Schliesslich wurden noch beide typische Kurven bei verschiedener Temperatur reproduziert, Fig. 20 und 21 und folgende Tabellen.

Tabelle 23.

Vergleich verschiedener Temperaturen bei alkalischen Solen.

Mol *NaOH* in 1 Liter	Erstarrungszeit			Erstarrungszeit		
	bei 25°		Mittel	bei 35°		Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·017	10·00	10·00	10·00	3·50	4·00	3·75
0·032	4·50	4·50	4·50	1·50	2·00	1·75
0·050	15·50	15·50	15·50	5·00	6·50	5·75
0·076	240·00	267·00	252·00	85·00 45·00	133·00	87·00
0·099	791·00	735·00	763·00	—	—	—

Tabelle 24.

Vergleich verschiedener Temperaturen bei sauren Solen.

(0·524 Mol SiO_2 in 1 Liter.)

Mol *HCl* in 1 Liter	Erstarrungszeit			Erstarrungszeit		
	bei 35°		Mittel	bei 25°		Mittel
	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.	Min.
0·150	10140	9810	9975	23040	—	23040
0·300	8340	—	8340	12960	—	12960
0·450	3930	—	3930	10080	—	10080
0·600	2910	—	2910	8640	—	8640
0·750	2580	—	2580	5760	—	5760
1·200	1080	—	1080	1620	—	1620

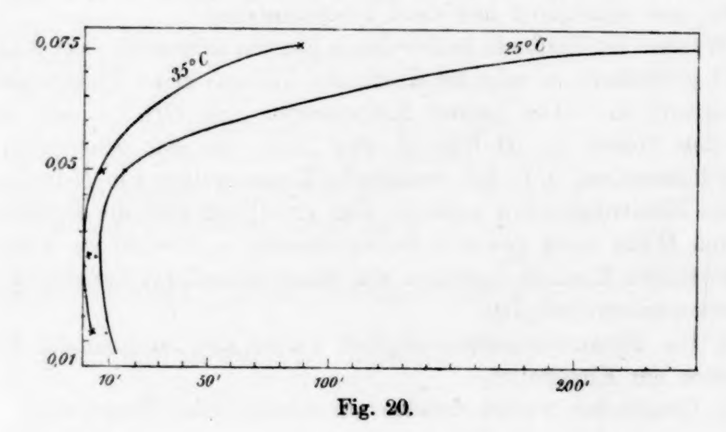


Fig. 20.

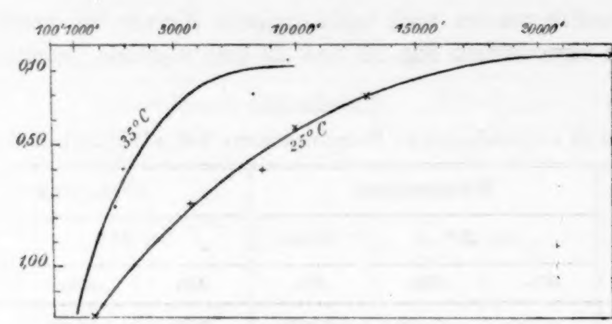


Fig. 21.

Hier zeigt sich wiederum, dass eine Erhöhung der Temperatur ein schnelleres Gerinnen zur Folge hat; doch erstreckt sich dieser Einfluss gleichmässig auf alle Kurvenpunkte, so dass die Lage derselben zu einander relativ nicht geändert wird.

Zusammenfassung.

In kurzer Zusammenfassung ist das Resultat vorliegender Arbeit folgendes:

1. Die Erstarrungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure ist eine reproduzierbare Erscheinung; dieselbe ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

2. Solche Einflüsse sind katalytische, solche der Konzentration und der Temperatur.

3. Von Katalysatoren wurden quantitativ erforscht das *OH*-Ion und das *H*-Ion. Ersteres wirkt auf die Erstarrung mit abnehmender Konzentration zuerst beschleunigend, dann verzögernd; letzteres gerade umgekehrt, erst verzögernd und dann beschleunigend.

Werden die Einflüsse beider durch Kurven dargestellt (wie dies in Fig. 11 geschehen), so zeigt die Kurve des *OH*-Ions einen Umkehrpunkt; sie verläuft im Gebiet grosser Konzentration von *OH*-Ion sehr steil, nach dem Gebiet des *H*-Ions zu aber flach, um sich schliesslich in dieses fortzusetzen, d. h. bei wachsender Konzentration von *H*-Ion werden die Erstarrungszeiten zunächst sehr gross; hat aber die Konzentration von *H*-Ion einen gewissen Betrag erreicht, so bewirkt ein weiteres gleichmässiges Wachsen derselben ein immer schnelleres Zunehmen der Erstarrungsgeschwindigkeit.

4. Die Erstarrungsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Konzentration der Kieselsäure.

5. Desgleichen wächst dieselbe mit zunehmender Temperatur.

6. Verschiedene Wassergläser haben verschiedenen Einfluss auf die Erstarrungszeit;

7. desgleichen auch verschiedene Säuren.

8. Werden die unter 3. aufgeführten Kurven unter jeweiliger Veränderung eines der unter 4. bis 7. genannten Umstände reproduziert, so zeigen sie stets denselben charakteristischen Verlauf.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ostwald für die Anregung zu dieser Arbeit und das freundliche Interesse an derselben, ihm und den Privatdozenten Herrn Dr. Luther und Herrn Dr. Bodenstein für die stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Über die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen.

Von

Charles J. J. Fox.

(Mit 9 Figuren im Text.)

1. Einleitung.

Péchard[1]) fand, dass SO_2 sich mit den Jodiden der Alkalimetalle und der alkalischen Erden vereinigt und dabei gelbe Verbindungen bildet, für welche er die Formel SO_2MJ fand, wo M ein einzelnes Metallatom bezeichnet. Ebenso bemerkte Walden[2]) in seinen Versuchen über flüssiges SO_2 als Lösungsmittel, dass einige Salze wie KJ, KBr, $KCNS$ eine auffallend hohe Löslichkeit und teilweise gefärbte Lösungen bildeten, die auf das Vorhandensein komplexer Verbindungen deuten.

Es erschien wünschenswert, die Existenz dieser Verbindungen von Salzen mit SO_2 auf physikalisch-chemischem Wege in ihren Lösungen zu ermitteln und zu diesem Zwecke die Löslichkeiten von SO_2 in Salzlösungen und die Leitfähigkeiten solcher gemeinsamer Lösungen zu studieren, was gleichzeitig für die Theorie des Lösungsvorganges und der Löslichkeitsbeeinflussungen von Interesse zu werden versprach.

2. Versuchsanordnung.

Gemessen wurde die Löslichkeit von SO_2 in Lösungen verschiedener Salze von verschiedener Konzentration, sowie ihre Leitfähigkeit. Dies geschah in einem besonderen Absorptionsapparate, der, wie die Fig. 1 ohne weitere Erklärung zeigt, so konstruiert war, dass die Leitfähigkeit der Lösung während der Sättigung mit SO_2 im Apparat verfolgt werden konnte. Die Löslichkeiten mass man durch Titration von Proben, die aus dem Tubulus pipettiert wurden.

Die Konzentrationen der Lösungen wurden zu 3·0-, 2·5-, 2·0-, 1·5-, 1·0-, 0·5-norm. gewählt. Der Apparat wurde mit Wasser gut gewaschen, dreimal mit der anzuwendenden Lösung ausgespült und dann so weit

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1188—1189 (1900). — Diese Zeitschr. **35**, 110 (1900).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900).

gefüllt, dass die Elektroden ganz bedeckt waren. An die offenen Enden des Apparats wurden Gummiverschlüsse aufgesetzt und dann der Apparat in den Thermostaten versenkt. Die Leitfähigkeit ergab sich nach einer Viertelstunde als konstant. Dann wurde mit passender Geschwindigkeit SO_2 eingeleitet und nach ungefähr einer halben Stunde die Gaszufuhr unterbrochen, hierauf wurde die Leitfähigkeit wiederum gemessen. Nach weiterem 10 Minuten langem Einleiten von SO_2 wurde fast immer gefunden, dass die Leitfähigkeit genau dieselbe blieb; in diesem Falle wurde eine bestimmte Menge der Lösung zweimal herauspipettiert und in eine bekannte Menge von normaler Jodlösung hineingelassen. Der Überschuss von Jod wurde mit Natriumthiosulfatlösung titriert, und so konnte die Menge SO_2 bestimmt werden. Nach abermals 10 Minuten langem Einleiten von Gas wurden zwei weitere Mengen in derselben Weise bestimmt und aus den vier Bestimmungen das Mittel genommen.

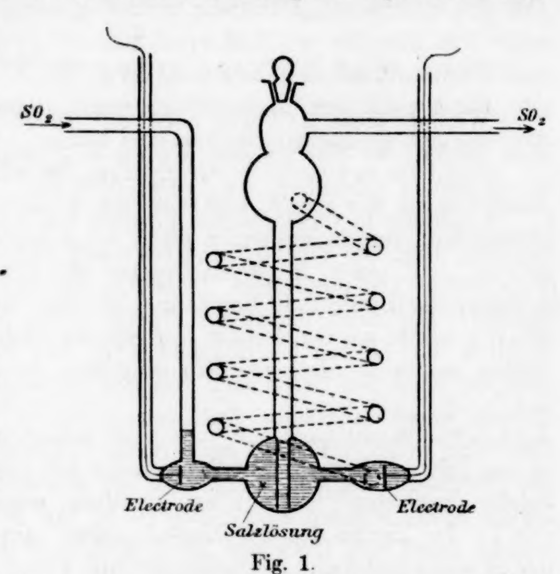


Fig. 1.

Bedeutet:

a die Anzahl ccm SO_2 (0°, 760 mm) in 1 ccm der Lösung,
x die Anzahl ccm Jodlösung, vom Gehalt,
s Äquivalente pro Liter,

welche 1 ccm der SO_2-Lösung oxydieren, so ist:

$$\frac{1}{2}\, s \,.\, x = \frac{a}{22{\cdot}4} \text{ (Millimole } J_2 = \text{ Millimole } SO_2\text{)},$$

also:

$$a = s \,.\, x \,.\, 11{\cdot}2.$$

Werden statt 1 ccm der Lösung zur Titration c ccm bei 25° [1]) und b mm Hg-Druck verwandt, so wird:

[1]) Der variierende Barometerstand bedingt bekanntlich keine Korrektion gemäss dem Henryschen Gesetz (siehe z. B. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie (2. Aufl.) I, 612).

$$a = \frac{11{\cdot}2 \,.\, s \,.\, x}{c} \cdot \frac{298}{273} = 12{\cdot}22 \, \frac{s \,.\, x}{c}.$$

Hat die Lösung 35° statt 25°, dann ist:

$$a = \frac{11{\cdot}2 \,.\, s \,.\, x}{c} \cdot \frac{308}{273} = 12{\cdot}64 \, \frac{s \,.\, x}{c}.$$

Werden diese a-Werte noch mit $760/b$ multipliziert, so erhält man Zahlen, die den gelösten Molen SO_2 proportional sind. Dies ist im folgenden geschehen, wo $l = a.760/b$ ist.

c variierte in verschiedenen Pipetten von 0·9181—1·436 ccm. Es ist günstig, wenn die Pipette nicht besonders fein kapillar ist, sondern ein Kapillarrohr von mindestens 2 mm hat, um nicht zu stark ansaugen zu müssen. Mit einer derartigen Pipette ist es bei vorsichtigem Saugen möglich, die Lösung bis ungefähr 4 cm vom Munde entfernt emporzubringen, ohne den Geschmack von SO_2 zu bemerken. Dann wurde die Pipette durch langsames Ausfliessenlassen in eine gemessene Menge Jodlösung in einer Flasche entleert; die Spitze der Pipette tauchte unter die Oberfläche der Jodlösung. An der äusseren Wandung der Pipette an der Spitze hafteten einige Tropfen der mit SO_2 gesättigten Salzlösung, welche durch ein trockenes Tuch entfernt wurden, bevor die Flüssigkeit in der Pipette bis zur Marke auslief. Die Pipette wurde immer ausgeblasen, während die Spitze an die Wand der Flasche ein wenig oberhalb der Oberfläche der Jodlösung angelegt wurde. Die Jodlösung wurde zu verschiedenen Zeiten auf verschiedene Weise dosiert. Die ersten Messungen wurden angestellt, indem Jodlösung, ungefähr 1·0-norm., aus einer genauen Bürette ausfloss: aber es wurde gefunden, dass bessere Resultate erzielt werden konnten, wenn Jodlösung ungefähr 0·25-norm. aus einer Pipette floss, deren Inhalt durch mehrmalige Titration mit Natriumthiosulfat gemessen wurde. Drei Pipetten, welche 9·96, 15·11, 20·08 ccm Jodlösung (0·248-norm.) fassten, genügten allen Anforderungen. Der Überschuss an Jodlösung wurde durch eine 0·1-norm. Natriumthiosulfatlösung gemessen. Bei derartig ausgeführten Bestimmungen wurden Resultate erhalten, bei welchen der Unterschied zwischen den grössten und kleinsten Werten einer Reihe von vier Bestimmungen von einem einzelnen Versuch höchstens 0·5 % der SO_2-Menge betrug. Zuerst wurden die Lösungen aus luftfreiem Wasser hergestellt; da dies aber auf die Bestimmungen keinen Einfluss zu haben schien, wurde nachher gewöhnliches destilliertes Wasser benutzt. Die Versuche wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen angestellt; bei der einen Reihe zeigte der Thermostat 25·05—25·1°, bei der anderen 35—35·05°.

3. Löslichkeitsmessungen.

a. Löslichkeit in Wasser.

Zur Prüfung der Methode wurde zuerst die Löslichkeit von SO_2 in Wasser bestimmt. Die Werte von sechs Versuchen bei 25° waren 32·71, 32·80, 32·81, 32·75, 32·83, 32·68, Mittel $l_0 =$ **32·76**. Der Unterschied zwischen den beiden äussersten Werten beträgt hier 0·46 % der SO_2-Menge. Schönfeld[1]) giebt den Löslichkeitskoëffizienten von SO_2 in Wasser bei 25° zu 32·786 an.

Bei 35° betrugen die Werte von fünf Versuchen 22·48, 22·45, 22·37, 22·41, 22·43, Mittel $l_0 =$ **22·43**. Grösster Unterschied 0·49 % nach Schönfeld[1]) ergiebt der interpolierte Wert 22·48.

Die benutzten Salze waren in fast allen Fällen reine Präparate von Kahlbaum. Zwei bis drei wurden aus weniger reinem Material durch Umkrystallisieren hergestellt und ihre Reinheit durch eine Analyse bestimmt.

Als Ausgangslösung diente eine von der Konzentration 3-normal, woraus die anderen durch Verdünnung mittels Pipettierung entstanden, indem angenommen wurde, dass die durch diese Verdünnung eingetretenen Volumänderungen vernachlässigt werden konnten.

Die zuerst benutzte schweflige Säure wurde erhalten, indem H_2SO_4 aus einem Tropftrichter auf $NaHSO_3$ getropft wurde; aber es war bequemer, SO_2 in flüssigem Zustande von der Firma Raoul Pictet in Berlin zu benutzen. Das verflüssigte Gas war für 99·8 % SO_2 und 0·2 % Wasser garantiert, und die Resultate scheinen diesen hohen Grad der Reinheit zu bestätigen. Einige Versuche mit dem aus $NaHSO_3$ hergestellten und dem von Pictet bezogenen Gas ergaben im wesentlichen dieselben Resultate. Fast die ganze vorliegende Arbeit wurde daher mit dem Gas von Pictet ausgeführt.

b. Löslichkeit in Lösungen der Jodide.

Die Lösungen waren je nach der J'-Konzentration braun bis gelb, etwa wie $FeCl_3$-Lösungen gefärbt, und zeigten dadurch das Vorhandensein einer neuen Verbindung an, welche, wie Abegg[2]) in einem Bericht über die Arbeit von Péchard (l. c.) bemerkt, vielleicht das komplexe Anion (SO_2J') ist. Wahrscheinlich ist es jedoch, dass die Farbe wesentlich dem undissociierten Salz zukommt, da eine SO_2- gesättigte wässerige KJ-Lösung beim Eingiessen in Alkohol viel tiefer braun wurde, und die alkoholische Lösung ihrerseits in Äther noch brauner wurde.

[1]) Siehe Landolt und Börnstein oder Bunsens Gasometrie.
[2]) Diese Zeitschr. **35**, 110 (1900).

Gemessen wurde die Löslichkeit von SO_2 in Lösungen von KJ und CdJ_2 bei 25°. Die nach den so erhaltenen Zahlen gezeichneten Kurven sind sehr nahe gerade Linien: mit wachsender Salzkonzentration sind sie etwas gegen die Konzentrationsaxe konkav. In Fig. 2 sind diese Kurven dargestellt.

Wie erwartet, wurde gefunden, dass die Löslichkeit von SO_2 in KJ eine viel grössere Erhöhung über die Löslichkeit in Wasser zeigte, als dies mit CdJ_2 der Fall war. Dies steht im Einklang mit der Auffassung, dass die Konzentration und folglich die aktive Masse der Jodionen massgebend ist, die in einer Lösung von KJ viel grösser ist als in der äquivalenten Lösung von CdJ_2, wie deren Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung beweisen.

Die gefundenen Löslichkeiten l sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die entsprechenden Kurven siehe Fig. 2.

Tabelle 1.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ	$l =$	68·36	62·63	56·75	50·58	44·76	38·66
	$l - l_0 =$	35·60	29·87	23·99	17·82	12·00	5·90
$^1/_2 CdJ_2$	$l =$	35·77	34·98	34·74	34·16	33·76	33·27
	$l - l_0 =$	3·01	2·22	1·98	1·40	1·00	0·51

Die Lösungen zersetzen sich, wie auch Berg[1]) fand, langsam im Verlauf einiger Tage, im Licht schneller als im Dunkeln, unter Abscheidung von freiem Jod und Schwefelniederschlag, wobei gleichzeitig Sulfat entsteht, wahrscheinlich nach der Formel:

$$2J' + 2SO_2 = J_2 + SO_4'' + S.$$

Die zersetzten Lösungen reagieren, jedenfalls infolge Einwirkung des freien Jods auf weiteres SO_2 sauer[1]). Diese Zersetzung wird gemäss dem Massenwirkungsgesetz beschleunigt, wenn die SO_4''-Konzentration klein

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **23**, 499 (1900); Chem. Centralbl. 1900, II, 158. Die Formulierung der Reaktion bietet ein spezielles Interesse; es ist nämlich:

$$2\,J' + 2\,SO_2 = 2\,[SO_2 . J]' = SO_4'' + S + J_2 \quad (1)$$
$$J + SO_2 + 2\,H_2O = SO_4'' + 2\,J' + 4\,H^{\cdot} \quad (2)$$
$$\text{in Summa:} \quad 3\,SO_2 + 2\,H_2O = 2\,SO_4'' + S + 4\,H^{\cdot}$$

Da also die Jodverbindungen aus dem Reaktionsresultat ganz verschwunden sind, so kann, wie Berg bemerkt, eine begrenzte Menge Jodid beliebig grosse Mengen SO_2 zu Sulfat und Schwefel umwandeln, oder das Jodid spielt mit anderen Worten die Rolle eines Katalysators, der sich von vielen seiner Genossen dadurch vorteilhaft unterscheidet, dass man den Mechanismus seiner Wirkung [in Gleichung (1) und (2)] vollkommen kennt.

gehalten wird, wie es bei *Ba*- und *Pb*-Salzen in der That der Fall ist, da deren Sulfate so schwer löslich sind. Setzt man in zwei Reagensgläsern je eine verdünnte (sonst fällt $BaSO_3$ aus!) Lösung von KJ und BaJ_2 mit SO_2 gesättigt dem Lichte aus, so tritt die braune Farbe des freien Jods viel schneller in dem *Ba*-haltigen Glas in Erscheinung.

Benutzt man umgekehrt zwei gleiche SO_2-haltige KJ-Lösungen, deren einer reichlich $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt wurde, so bleibt die letztere noch scheinbar ganz unverändert, während in der ersteren längst die Jodfarbe aufgetreten ist. Noch viel stärker hemmend wirkt H_2SO_4, da auch $H^{\cdot}$ als Reaktionsprodukt auftritt und mit der 4. Potenz wirkt.

Qualitative Versuche wurden noch mit folgenden Jodiden angestellt: HgJ_2 reagierte nicht mit SO_2, ebensowenig CuJ; gesättigte Lösung von PbJ_2 und konzentrierte von BaJ_2, SrJ_2 und CaJ_2 ergaben Fällungen der entsprechenden Sulfite und gelb gefärbte Lösungen der $HJSO_2$-Verbindung.

Von Interesse ist vielleicht die Bemerkung, dass es sich bei diesen Löslichkeitsgleichgewichten um labile Systeme handelt, etwa vergleichbar den Gleichgewichten zwischen unterkühltem Wasser und Dampf.

c. Bromide.

Die Bromide ergaben ebenfalls erhebliche Löslichkeitssteigerungen. Die SO_2-haltigen Lösungen waren nicht gefärbt. Falls lediglich die Bildung eines komplexen Anions $[SO_2Br]'$ diese Löslichkeitsänderungen verursacht, so war zu erwarten, dass KBr, NH_4Br, $NaBr$ ungefähr gleiche Kurven ergaben, aber thatsächlich erhöht NH_4Br die Löslichkeit ein wenig mehr als KBr und beide beträchtlich mehr als $NaBr$. $CdBr_2$ bewirkt eine Abnahme der Löslichkeit, wie einerseits seiner sehr geringen Br'-Ionenkonzentration, andererseits dem Vorhandensein einer physikalischen Löslichkeitsbeeinflussung entspricht, die auch zur Erklärung der Unterschiede der drei Alkalibromide angenommen werden muss.

Die Zahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt, die Kurven in Fig. 2.

Tabelle 2.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
NH_4Br	$l =$	52·25	49·17	46·06	42·78	39·46	36·28
	$l-l_0 =$	19·49	16·41	13·30	10·02	6·70	3·52
KBr	$l =$	52·26	48·87	44·96	42·41	39·11	35·94
	$l-l_0 =$	19·00	15·71	12·70	9·15	6·35	3·18

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
NaBr	l =	37·74	36·84	36·26	35·27	34·54	33·76
	$l - l_0$ =	4·98	4·08	3·50	2·51	1·78	1·00
$^1/_2 CdBr_2$	l =	27·46	28·15	29·27	30·17	31·01	31·91
	$l - l_0$ =	— 5·30	— 4·61	— 3·49	— 2·59	— 1·75	— 0·85

d. Chloride.

Eine ganz ähnliche Wirkung ist bei den Chloriden einiger Metalle zu bemerken. NH_4Cl erhöht die SO_2-Löslichkeit etwas mehr als KCl, und beide geben viel höhere Kurven als $NaCl$ und $CdCl_2$, welche beide die Löslichkeit erniedrigen.

Die Zahlen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die Kurven in Fig. 2.

Tabelle 3.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
NH_4Cl	l =	42·78	41·37	39·76	38·06	36·37	34·58
	$l - l_0$ =	10·02	8·61	7·00	5·30	3·61	1·80
KCl	l =	42·27	40·96	39·32	37·76	36·05	34·42
	$l - l_0$ =	9·51	8·20	6·56	5·00	3·29	1·66
NaCl	l =	31·36	31·51	31·76	31·96	32·25	32·46
	$l - l_0$ =	— 1·40	— 1·25	— 1·00	— 0·80	— 0·51	— 0·30
$^1/_2 CdCl_2$	l =	26·06	27·09	28·16	29·46	30·55	31·66
	$l - l_0$ =	— 6·70	— 5·67	— 4·60	— 3·30	— 2·21	— 1·10

Es ist zusammenfassend zu bemerken, dass die Jodide eine grössere Löslichkeitserhöhung bewirken als die Bromide, und diese eine grössere als die Chloride. Die Jodide ferner geben eine gelbe, in starker Konzentration eine braune Lösung, während die Chloride und Bromide farblos sind.

e. Rhodanide.

Eine SO_2-Lösung gab mit $KCNS$ und NH_4CNS eine gelbe Färbung, und daher wurden die *K*-, *Na*-, NH_4-Salze quantitativ in derselben Weise wie die vorhergehenden untersucht. Aus den Resultaten geht hervor, dass die Rhodanide in ihrer Wirkung zwischen den Jodiden und Bromiden liegen.

Die Zahlen befinden sich in Tabelle 4, die Kurven in Fig. 2.

Tabelle 4.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
NH_4CNS	l =	61·46	57·01	52·26	47·26	42·74	37·78
	$l - l_0$ =	28·70	24·25	19·50	14·50	9·98	5·02

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
$KCNS$ $l =$	61·26	55·87	51·86	47·02	42·38	37·57
$l - l_0 =$	28·50	23·11	19·10	14·26	9·62	4·81
$NaCNS$ $l =$	48·34	45·86	43·37	40·78	38·24	35·44
$l - l_0 =$	15·58	13·10	10·61	8·02	5·48	2·68

Wegen des deutlichen Vorhandenseins physikalischer Löslichkeitsbeeinflussungen ist aus den Zahlen nicht leicht zu ersehen, welche Salze mit SO_2 komplexe Verbindungen bilden, und welche chemisch inaktiv sind; der grösste Teil der Salze — nur mit Ausnahme von $CdBr_2$, $CdCl_2$, $NaCl$ — erhöhen die Löslichkeit von SO_2. Aber wenn NH_4Cl und KCl die Löslichkeit von SO_2 auf Grund der Bildung einer komplexen Verbindung erhöhen, erscheint es sonderbar, dass $NaCl$ nicht auch die Löslichkeit erhöht. Es war daher wünschenswert, den Einfluss einiger Salze zu untersuchen, von welchen man vermuten konnte, dass sie ganz inaktiv sich verhalten, und so wurden NH_4NO_3, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CdSO_4$ gewählt. Nachher wird sich herausstellen, dass auch NH_4NO_3 und KNO_3 mit SO_2 komplexe Salze bilden, während die Sulfate ganz inaktiv sind. SO_2 löste sich in allen diesen Salzen ohne Farbe.

f. Nitrate.

NH_4NO_3 und KNO_3 erhöhen beide die Löslichkeit von SO_2; ihr Einfluss ist ungefähr gleich gross.

Die Zahlen sind in Tabelle 5 gegeben, die Kurven in Fig. 2.

Tabelle 5.

	3-	2·5-	2·0-	1·5-	1·0-	0·5-n.
NH_4NO_3 $l =$	39·14	38·01	37·27	36·28	35·07	33·96
$l - l_0 =$	6·38	5·25	4·51	3·52	2·31	1·20
KNO_3 $l =$	38·52	37·57	36·66	35·77	34·79	33·80
$l - l_0 =$	5·76	4·81	3·90	3·01	2·03	1·04

g. Sulfate.

K_2SO_4 konnte wegen seiner geringen Löslichkeit nur in Konzentrationen bis 1-norm. untersucht werden. Seine Werte zusammen mit denen von $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 und $CdSO_4$ sind in Tabelle 6 verzeichnet. Es ist zu sehen, dass $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 ungefähr denselben Einfluss auf die SO_2-Löslichkeit haben, während Na_2SO_4 die Löslichkeit erniedrigt, und $CdSO_4$ dies noch viel mehr thut als alle anderen Salze.

Tabelle 6.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1·0-	0·5-n.
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	l =	35·96	35·47	34·95	34·34	33·82	33·35
	$l - l_0$ =	3·20	2·71	2·19	1·58	1·06	0·59
$^1/_2K_2SO_4$	l =	—	—	—	—	33·61	33·20
	$l - l_0$ =	—	—	—	—	0·85	0·48
$^1/_2Na_2SO_4$	l =	28·44	28·66	29·51	30·45	31·14	31·96
	$l - l_0$ =	— 4·32	— 4·10	— 3·25	— 2·31	— 1·62	— 0·80
$^1/_2CdSO_4$	l =	23·76	25·14	26·58	28·24	29·71	31·11
	$l - l_0$ =	— 9·00	— 7·62	— 6·18	— 4·52	— 3·05	— 1·85

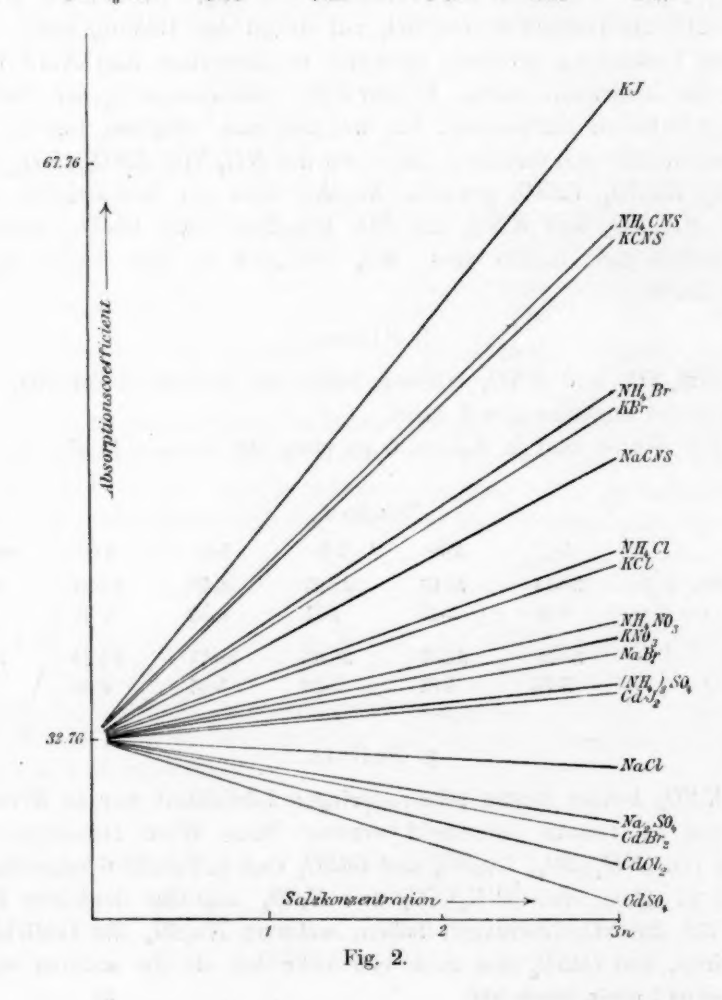


Fig. 2.

Bei Betrachtung der Fig. 2 zeigt sich zunächst, dass eine bestimmte Reihenfolge in dem Gang aller Kurven vorhanden ist, z. B. für die Salze derselben Säure liegt die Kurve für NH_4 am höchsten, dann kommen die für K, Na und endlich für Cd. Ferner liegt beim gleichen Metall das Jod am höchsten, dann kommen Rhodanid, Bromid, Chlorid, Nitrat und Sulfat; diese Reihenfolge ist immer dieselbe. Ein Vergleich mit den Arbeiten anderer Forscher, welche die Löslichkeit von Substanzen in Lösungen von Elektrolyten untersucht haben, zeigt, dass diese Reihenfolge im allgemeinen gewahrt ist, selbst wenn Substanzen der verschiedensten Art in Salzlösungen gelöst werden. Rothmund[1]) hat die Arbeiten mehrerer Forscher über die Löslichkeit von Wasserstoff, Stickstoffoxydul, Kohlendioxyd, Äthylacetat in Salzlösungen, zusammen mit seinen eigenen Beobachtungen über Phenylthiokarbamid in einer Tabelle zusammengestellt. Diese Beobachtungen sind neuerdings weiter ausgedehnt worden durch die Arbeiten von Gaus[2]) und von Abegg und Riesenfeld[3]) über die Löslichkeit von NH_3 in Salzlösungen. Die Reihenfolge der Kurven in dem Falle SO_2 ist ähnlich der in dem Falle der anderen erwähnten Substanzen; in der Arbeit von Abegg und Riesenfeld fallen die Ammoniumsalze aus der von allen anderen Forschern gefundenen Reihenfolge. Diese Resultate stehen offenbar mit den nahen Beziehungen von NH_3 und den Ammoniumsalzen in irgend einem noch unerkannten Zusammenhang.

In der vorliegenden Arbeit wurde gefunden, dass auch KCl höher liegt, als nach den Arbeiten der anderen Forscher zu erwarten ist, dies ist ohne Zweifel auf die Bildung eines Komplexsalzes zurückzuführen, wie noch später gezeigt werden soll.

Aus den Arbeiten von Rothmund (loc. cit.), sowie Abegg und Riesenfeld geht hervor, dass bei einer Reihe von Salzen wie bei denen, welche offenbar einen verschiedenen Einfluss auf die Löslichkeit eines anderen Körpers in der Lösung ausüben, der Temperaturkoëffizient ein sehr passendes Mittel bietet, um zu erkennen, welche Substanzen einen chemischen Einfluss aufeinander besitzen. Rothmund fand praktisch, zur Darstellung seiner Resultate den von der Salzkonzentration nahe unabhängigen Ausdruck $\frac{1}{n}\cdot\frac{l_0-l}{l_0}$ zu benutzen, worin:

n die Salzkonzentration,
l_0 die Löslichkeit des Stoffes in Wasser,
l die Löslichkeit des Stoffes in der Salzlösung bedeutet.

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1901). [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 236 (1900). [3]) Diese Zeitschr. **40**, 84 (1902).

Bei Phenylthiokarbamid ist der Wert dieses Ausdrucks für ein und dasselbe Salz von der Temperatur unabhängig, also:

$$\frac{l_0 - l}{l_0} = \text{konstant},$$

daher auch:

$$\frac{l}{l_0} = \text{konstant},$$

folglich:

$$\frac{d \log l}{d \log T} - \frac{d \log l_0}{d T} = 0;$$

nach van't Hoffs Gleichung lässt sich ableiten:

$$\frac{d \log l}{d T} = \frac{q}{2 T^2}, \qquad \frac{d \log l_0}{d T} = \frac{q_0}{2 T^2},$$

wo q_0 = die Lösungswärme des Stoffes in Wasser,
q = die Lösungswärme des Stoffes in der Salzlösung bezeichnet.

Bei Phenylthiokarbamid ist $q_0 = q$, d. h. die Lösungswärme in der Salzlösung und in Wasser ist dieselbe, was auch bedeutet, dass zwischen dem Stoffe und dem gelösten Salz keine thermochemische Wechselwirkung besteht.

Abegg und Riesenfeld fanden, dass beim Ammoniak das Produkt $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ bei verschiedenen Temperaturen nicht für alle Salze konstant blieb, bei einigen dagegen konstant war. Infolgedessen sagen sie:

„Daher bietet unabhängig von dem Vergleich mit anderen Stoffen das Studium der Löslichkeitserniedrigung durch Salze bei verschiedenen Temperaturen ein Mittel, um eine chemische Wechselwirkung festzustellen."

In der vorliegenden Arbeit wurde daher auch diese Art der Bestimmung angewendet, um zu sehen, welche der obenerwähnten Salze mit SO_2 komplexe Verbindungen bildeten. Die so erhaltenen Zahlen dienen zur Berechnung der Wärmetönung bei denjenigen Salzen, welche keinen konstanten Wert für das Produkt $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ ergeben. Die Wärmetönung q wird aus der Formel von van't Hoff bestimmt:

$$\frac{q}{2 T^2} = \frac{d \log \frac{l_0}{l}}{d T},$$

$$q = \frac{d \log \frac{l_0}{l}}{d T} \cdot 2 T^2.$$

Die Temperaturdifferenz dT sollte eigentlich unendlich klein sein, um

einen richtigen Wert für die Wärmetönung zu geben. Bei den vorliegenden Versuchen ist sie die Differenz zwischen 25 und 35°, diejenigen Temperaturen, bei denen gemessen wurde. Die berechneten q-Werte können daher nur als Annäherungswerte angesehen werden. T in dem Ausdruck $2T^2$ wurde zu 303 gleich der mittleren Temperatur, 30° in der absoluten Zählung angenommen.

Die Salze, in deren Lösungen die Löslichkeit von SO_2 bei 35° bestimmt wurde, waren KCl, KBr, KJ, $KCNS$, KNO_3, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, $CdSO_4$.

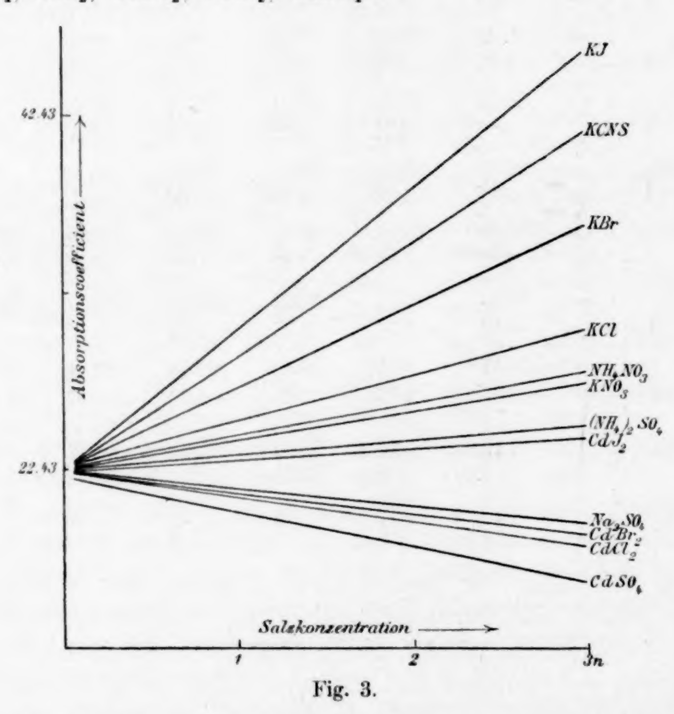


Fig. 3.

Die Reihenfolge der Kurven ist ganz genau die gleiche wie bei 25°. Tabelle 7 giebt die Werte, die ich für die Löslichkeit von SO_2 in den Lösungen dieser Salze bei 35° erhielt, und auch die für $l - l_0$ ($l_0 = 22{\cdot}43$, s. S. 461). Die Kurven enthält Fig. 3.

Tabelle 8 enthält alle Werte für den Ausdruck $\frac{1}{n} \cdot \frac{l_0 - l}{l_0}$ der Salze, welche bei 25 und 35° untersucht wurden; ebenso die Wärmetönungen, welche daraus nach der obenstehenden Formel abgeleitet wurden. Positive Werte entsprechen Löslichkeitserniedrigungen, negative Löslichkeitserhöhungen.

Tabelle 7.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ	$l =$	45·43	41·87	38·04	34·64	30·25	26·30
	$l - l_0 =$	23·00	19·44	15·61	12·21	7·82	3·87
KBr	$l =$	36·14	34·12	31·93	29·64	27·49	24·83
	$l - l_0 =$	13·71	11·69	9·50	7·21	5·01	2·40
KCl	$l =$	30·02	28·93	27·94	26·54	25·15	23·74
	$l - l_0 =$	7·59	6·50	5·31	4·11	2·72	1·31
$KCNS$	$l =$	42·94	38·13	35·05	32·03	28·79	25·63
	$l - l_0 =$	18·51	15·70	12·62	9·60	6·36	3·20
NH_4NO_3	$l =$	27·43	26·66	25·57	24·78	24·23	23·35
	$l - l_0 =$	5·00	4·23	3·14	2·35	1·80	0·92
KNO_3	$l =$	27·33	26·54	25·72	24·79	24·03	23·27
	$l - l_0 =$	4·90	4·11	3·29	2·36	1·60	0·84
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	$l =$	24·60	24·23	23·93	23·49	23·14	22·91
	$l - l_0 =$	2·17	1·80	1·50	1·06	0·71	0·48
$^1/_2\,CdJ_2$	$l =$	24·30	23·99	23·71	23·38	23·06	22·75
	$l - l_0 =$	1·87	1·56	1·28	0·95	0·63	0·32
$^1/_2\,Na_2SO_4$	$l =$	19·27	19·79	20·20	20·81	21·35	21·88
	$l - l_0 =$	— 3·16	— 2·64	— 2·23	— 1·62	— 1·08	— 0·55
$^1/_2\,CdBr_2$	$l =$	19·17	19·70	20·60	20·81	21·46	21·88
	$l - l_0 =$	— 3·26	— 2·73	— 1·83	— 1·62	— 0·97	— 0·55
$^1/_2\,CdCl_2$	$l =$	18·68	19·23	20·02	20·55	21·23	21·73
	$l - l_0 =$	— 3·75	— 3·20	— 2·41	— 1·88	— 1·20	0·70
$^1/_2\,CdSO_4$	$l =$	16·25	17·41	18·31	19·42	20·43	21·45
	$l - l^0 =$	— 6·18	— 5·02	— 4·12	— 3·01	— 2·00	— 0·98

Aus den Zahlen ist ganz deutlich zu sehen, dass SO_2 und die Sulfate chemisch indifferent gegeneinander sind. Von den anderen Salzen sind die Verbindungen mit KJ, CdJ_2 und $KCNS$ exothermisch, während alle anderen endothermisch sind. Bei allen Salzen ist die Wärmetönung klein; diese Thatsache ist wohl ein Ausdruck für die allgemeine Unbeständigkeit der Stoffe. Beim Vergleich der K- und Cd-Salze finden wir, dass bei beiden die Wärmetönung abnimmt, wenn wir von den Jodiden zu den Bromiden und Chloriden gehen; aber bei den Cd-Salzen ist die Wärmetönung immer kleiner als bei den entsprechenden K-Salzen. Der Grund ist offenbar darin zu sehen, dass die Zersetzung der selbst komplexen Ionen bei den Cd-Salzen in einfache Cd- und Halogenionen, eine Zersetzung, die bei der Bildung der $[SO_2J]'$-Ionen wegen deren Inanspruchnahme von J-Ionen aus dem Jodkadmiumgleichgewicht vor sich gehen muss, mit einer Wärmeabsorption verbunden ist.

Tabelle 8.

		3-norm.	2,5-norm.	2-norm.	1.5-norm.	1-norm.	0.5-norm.	Mittel 25°	Mittel 35°	Wärmetönung
KJ	25°	— 0·362	— 0·365	— 0·366	— 0·363	— 0·367	— 0·350	— 0·36		166
	35°	— 0·326	— 0·346	— 0·313	— 0·362	— 0·348	— 0·344		— 0·34	
KBr	25°	— 0·193	— 0·192	— 0·194	— 0·186	— 0·195	— 0·194	— 0·19		— 343
	35°	— 0·203	— 0·208	— 0·211	— 0·214	— 0·223	— 0·215		— 0·21	
KCl	25°	— 0·097	— 0·100	— 0·100	— 0·102	— 0·097	— 0·101	— 0·099		— 605
	35°	— 0·112	— 0·115	— 0·118	— 0·122	— 0·127	— 0·122		— 0·12	
$KCNS$	25°	— 0·289	— 0·282	— 0·291	— 0·290	— 0·294	— 0·294	— 0·29		134
	35°	— 0·274	— 0·279	— 0·281	— 0·285	— 0·282	— 0·285		— 0·27	
NH_4NO_3	25°	— 0·0649	— 0·0641	— 0·0689	— 0·0716	— 0·0706	— 0·0734	— 0·067		— 323
	35°	— 0·0742	— 0·0754	— 0·0700	— 0·0698	— 0·0802	— 0·0820		— 0·074	
KNO_3	25°	— 0·0585	— 0·0587	— 0·0578	— 0·0595	— 0·0619	— 0·0634	— 0·059		— 610
	35°	— 0·0726	— 0·0730	— 0·0731	— 0·0700	— 0·0714	— 0·0747		— 0·072	
$(NH_4)_2SO_4$	25°	— 0·0325	— 0·0331	— 0·0334	— 0·0322	— 0·0324	— 0·0360	— 0·033		—
	35°	— 0·0321	— 0·0320	— 0·0334	— 0·0315	— 0·0316	— 0·0426		— 0·032	
CdJ_2	25°	— 0·0306	— 0·0271	— 0·0302	— 0·0286	— 0·0306	— 0·0311	— 0·030		156
	35°	— 0·0277	— 0·0278	— 0·0286	— 0·0283	— 0·0281	— 0·0285		— 0·028	
Na_2SO_4	25°	0·0439	0·0500	0·0496	0·0471	0·0495	0·0488	0·048		—
	35°	0·0468	0·0470	0·0497	0·0482	0·0482	0·0490		0·048	
$CdBr_2$	25°	0·0538	0·0553	0·0533	0·0528	0·0534	0·0519	0·054		— 506
	35°	0·0483	0·0487	0·0407	0·0482	0·0434	0·0490		0·046	
$CdCl_2$	25°	0·0681	0·0692	0·0701	0·0672	0·0675	0·0679	0·068		— 713
	35°	0·0555	0·0569	0·0536	0·0556	0·0534	0·0624		0·056	
$CdSO_4$	25°	0·0914	0·0930	0·0945	0·0922	0·0931	0·0946	0·093		—
	35°	0·0915	0·0893	0·0916	0·0894	0·0894	0·0880		0·091	

Die Formel dieser SO_2-Komplexsalze wurde durch Änderung der SO_2-Konzentration bestimmt und durch die Untersuchung, wie die gelöste Menge SO_2 von dem SO_2-Druck abhängig ist. Dies wurde erreicht, indem anstatt des reinen SO_2 der früheren Versuche eine Mischung von SO_2 und CO_2 angewandt wurde, welche besonders von Raoul Pictet hergestellt wurde.

Der Partialdruck von SO_2 in diesem Gemisch wurde bestimmt, indem Wasser mit der Mischung beider Gase in demselben Apparat wie für die SO_2-Bestimmung bei 25° gesättigt und dann die Lösung analysiert wurde durch Pipettieren von 5 ccm in eine bekannte Menge $^1/_{20}$-norm. Jodlösung; die überschüssige Jodlösung wurde durch $Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt. Die in 1 ccm Wasser enthaltene SO_2-Menge bei 25° ergab sich in fünf Versuchen zu 3·366, 3·354, 3·351, 3·366, 3·359, Mittel $l_0 = 3{\cdot}359$, der grösste Unterschied beträgt hier 0·45%.

Der Partialdruck von SO_2 in der Mischung ist folglich bei Atmosphärendruck:

$$\frac{3{\cdot}359}{32{\cdot}76} \times 760 = 77{\cdot}93 \text{ mm}.$$

Am Ende der drei Tage, in welchen die Untersuchungen mit dem Gemisch stattfanden, ergab sich, dass die Zusammensetzung des Gases aus der Flasche sich nicht wesentlich geändert hatte.

Die Salze, welche mit diesem Gemisch untersucht wurden, waren *KJ*, *KBr*, *KCl*, *KCNS*, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ	l =	7·002	6·381	5·800	5·180	4·603	3·975
	$l-l_0$ =	3·643	2·922	2·441	1·821	1·244	0·616
KCNS	l =	6·379	5·870	5·330	4·813	4·350	3·863
	$l-l_0$ =	3·020	2·511	1·971	1·454	0·991	0·504
KBr	l =	5·380	4·981	4·679	4·308	3·999	3·708
	$l-l_0$ =	1·921	1·622	1·320	0·949	0·640	0·349
KCl	l =	4·380	4·201	4·083	3·985	3·700	3·551
	$l-l_0$ =	1·041	0·842	0·704	0·526	0·341	0·192
KNO_3	l =	3·940	3·832	3·791	3·655	3·560	3·460
	$l-l_0$ =	0·631	0·523	0·432	0·306	0·201	0·101
$(NH_4)_2SO_4$	l =	3·695	3·643	3·580	3·525	3·470	3·415
	$l-l_0$ =	0·336	0·284	0·221	0·166	0·111	0·056

Tabelle 10 enthält die Werte $\frac{1}{pn} \cdot \frac{l-l_0}{l_0}$ für die beiden Drucke von 760 und 77·93 mm. Das letztere Produkt bleibt, wie sich zeigt, für dasselbe Salz ungefähr konstant. Daher ist die von den Lösungen absorbierte Gasmenge und folglich die mit den Salzen verbundene SO_2-Menge proportional der ersten Potenz des SO_2, d. h. die Zusammensetzung der Salze sollte sein: $K(JSO_2)$, $K[CNS.SO_2]$, $K(BrSO_2)$, $K(ClSO_2)$, $K[NO_3.SO_2]$ u. s. w.

Tabelle 10.

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ 760 mm	0·00476	0·00480	0·00481	0·00478	0·00482	·0·00461
77·93 mm	0·00464	0·00451	0·00467	0·00465	0·00477	0·00471
KCNS	0·00380	0·00371	0·00383	0·00382	0·00387	0·00387
	0·00385	0·00384	0·00377	0·00376	0·00379	0·00385
KBr	0·00254	0·00252	0·00255	0·00245	0·00256	0·00255
	0·00245	0·00248	0·00252	0·00243	0·00245	0·00269
KCl	0·00127	0·00131	0·00131	0·00134	0·00128	0·00133
	0·00135	0·00129	0·00135	0·00139	0·00130	0·00136
KNO_3	0·00077	0·00773	0·00761	0·00786	0·00814	0·00834
	0·00802	0·00801	0·00826	0·00781	0·00768	0·00774
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	0·00428	0·00436	0·00440	0·00424	0·00426	0·00474
	0·00427	0·00434	0·00423	0·00423	0·00422	0·00427

4. Messungen der Leitfähigkeiten.

Die Messungen der Leitfähigkeiten wurden nach der Kohlrauschschen Methode im oben beschriebenen Apparat vor und nach der Sättigung mit SO_2 ausgeführt. Sie beziehen sich auf 25° und eine unter dem jeweiligen Barometerdruck gesättigte Lösung. Die erhaltenen Zahlen sind daher nicht genau vergleichbar miteinander, weil die gelöste Menge SO_2 und folglich die Löslichkeit vom Barometerdruck abhängt. Aber der diesem proportionale Fehler konnte praktisch vernachlässigt werden, da die zu einer Serie gehörenden Barometerdrucke nur wenig (< 1·5 mm) variierten, und daher die bei etwas verschiedenen Barometerdrucken erhaltenen Resultate in denselben Kurven zusammengefasst werden. Die verschiedenen benutzten Leitfähigkeitsgefässe hatten Widerstandskapazitäten, welche zwischen 0·2269 und 0·2938 lagen. Die Elektroden hatten eine Oberfläche von ungefähr 1·0 qcm und waren gut platiniert.

Untersucht wurden dieselben Lösungen, die zu den Löslichkeitsbestimmungen dienten; die Resultate sind in Tabelle 11 in zwei Reihen aufgezeichnet: die erste stellt die SO_2-freien, die zweite die mit SO_2 gesättigten Salzlösungen dar. Die Kurven befinden sich in Fig. 4—9.

Tabelle 11.

Die Zahlen bedeuten $10^4 \varkappa_{25^0}$ und beziehen sich auf die durch die Formel bezeichneten Lösungen:

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KJ	291	250·5	214·9	180	129·5	69·8
$KJ + SO_2$	249·5	238·5	205·6	189·6	161	118·7
CdJ_2	46·2	41·1	40·1	40	33·6	26·7
$CdJ_2 + SO_2$	80·2	82·2	85·2	86·6	81·2	73·2
$KCNS$	199·8	179·9	158·2	138·7	111·1	80·2
$KCNS + SO_2$	212·5	206·8	191	166·6	137·1	99·9
NH_4CNS	183·4	171	148·1	119·9	85·5	51·0
$NH_4CNS + SO_2$	191·0	179·9	160·1	138·2	108·2	80·2
$NaCNS$	118·8	109·1	105·5	93·4	75·1	40·6
$NaCNS + SO_2$	119	118·9	117·8	109·1	97·6	75·4
KBr	289·9	255·1	220	175·3	130	70·0
$KBr + SO_2$	268·5	254·9	236·8	172	167	123·0
NH_4Br	278·9	248·2	208·0	167·0	113·2	69·2
$NH_4Br + SO_2$	242·1	231·1	218·2	186·6	143·6	102·0
$NaBr$	188·8	171	150	126·5	92·0	51·0
$NaBr + SO_2$	182·2	171	160	157·8	122·1	89·9
$^1/_2\,CdBr_2$	49·9	44·5	41·9	39·1	38·1	33·0
$^1/_2\,CdBr_2 + SO_2$	87·2	88·8	89·8	90·4	87·8	73·6

	3-	2·5-	2-	1·5-	1-	0·5-n.
KCl	279	250·1	208·2	163·1	118·8	62·1
$KCl + SO_2$	289·9	273·2	259·9	232·1	196·7	134·5
NH_4Cl	273·2	239·9	199·8	162·1	111	57·3
$NH_4Cl + SO_2$	259·3	243·6	217·2	191	149·6	109·2
$NaCl$	184·8	169·2	146·7	120·2	89·9	48·1
$NaCl + SO_2$	174·1	170·1	154·3	134·8	118·1	86·2
$^1/_2\, CdCl_2$	50·1	46·3	42·1	39·8	36·7	31·1
$^1/_2\, CdCl_2 + SO_2$	80	81·1	86·8	88·8	86·5	78·8
KNO_3	189·1	174·2	154·8	129·6	100	50·2
$KNO_3 + SO_2$	203·3	198·1	182·1	169·9	140·1	101·0
NH_4NO_3	221·4	203·1	181·2	150	114·6	71·2
$NH_4NO_3 + SO_2$	221·3	216·8	201·2	180·0	153·2	112·2
$^1/_2\, K_2SO_4$	—	—	—	—	82·8	51·2
$^1/_2\, K_2SO_4 + SO_2$	—	—	—	—	129·9	98·0
$^1/_2\, (NH_4)_2SO_4$	179·9	168·8	143·2	121·2	82·0	50·2
$^1/_2\, (NH_4)_2SO_4 + SO_2$	226·9	216·2	190·4	169·1	129·8	98·2
$^1/_2\, Na_2SO_4$	112·0	110	100·1	88·8	70·1	40·1
$^1/_2\, Na_2SO_4 + SO_2$	158·8	156·6	148·0	137·2	118·7	88·1
$^1/_2\, CdSO_4$	59·8	53·2	52·1	50	40·0	23·2
$^1/_2\, CdSO_4 + SO_2$	95·8	91·2	89·1	88	76·0	65·2

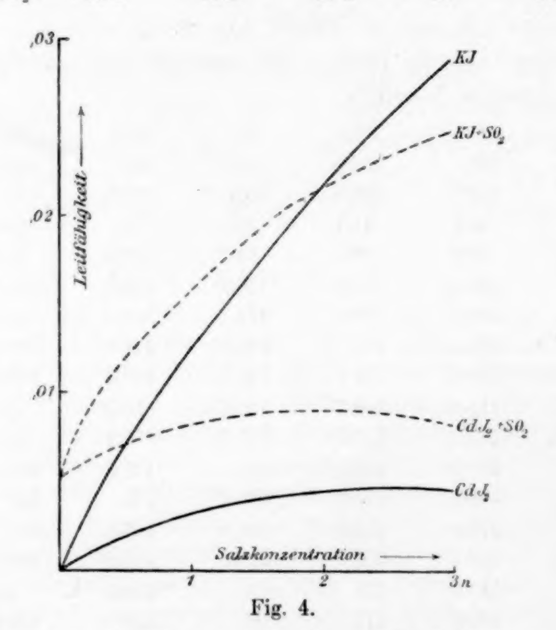


Fig. 4.

Ein Vergleich der Kurven für KJ und CdJ_2 wird die getroffenen Anordnungen erklären: Die Kurven für KJ sind bezeichnet mit KJ und

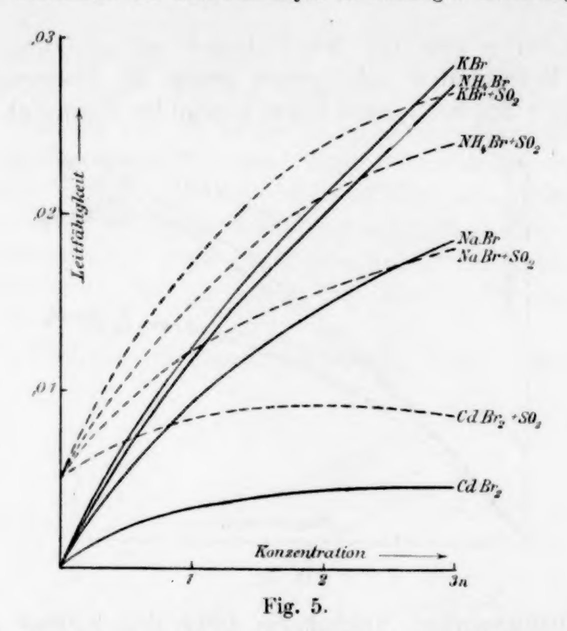


Fig. 5.

$KJ + SO_2$; die erstere stellt die Leitfähigkeit der KJ-Lösungen und die letztere die derselben mit SO_2 gesättigten Lösungen dar. Die horizontale Axe bezeichnet die Konzentration der Lösungen, die vertikale die Leitfähigkeit.

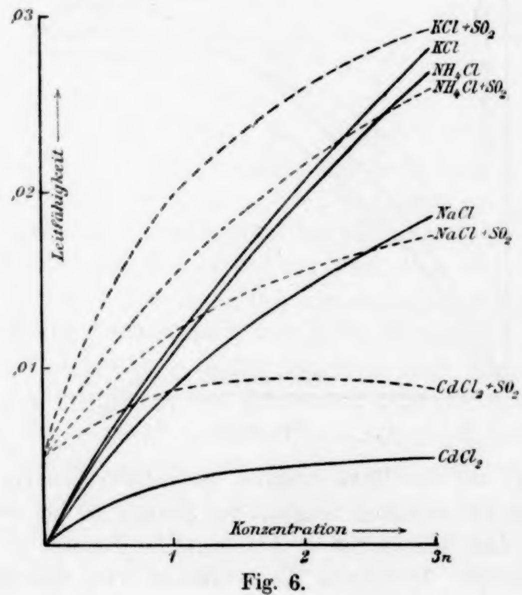


Fig. 6.

Die KJ-Kurve geht von dem Nullpunkt aus und neigt sich mit wachsender Konzentration sehr gering gegen die Horizontalaxe, die andere mit $KJ + SO_2$ bezeichnete Kurve beginnt bei einem Punkt 0·00482

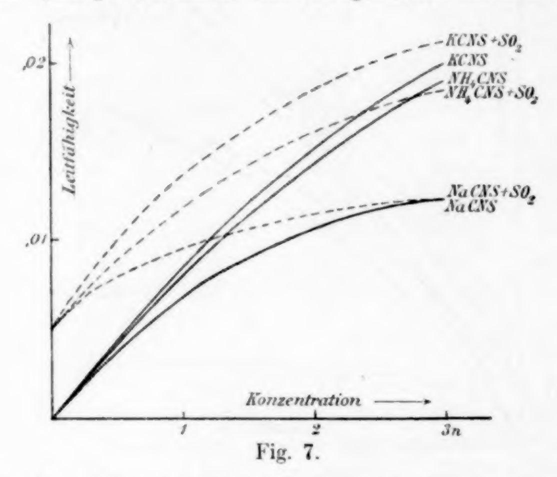


Fig. 7.

auf der Leitfähigkeitsaxe, welcher die durch den Versuch gefundene Leitfähigkeit für eine gesättigte Lösung von SO_2 in Wasser ohne Salz bedeutet, eine solche Lösung war 1·46-normal. Der Zusatz des Salzes

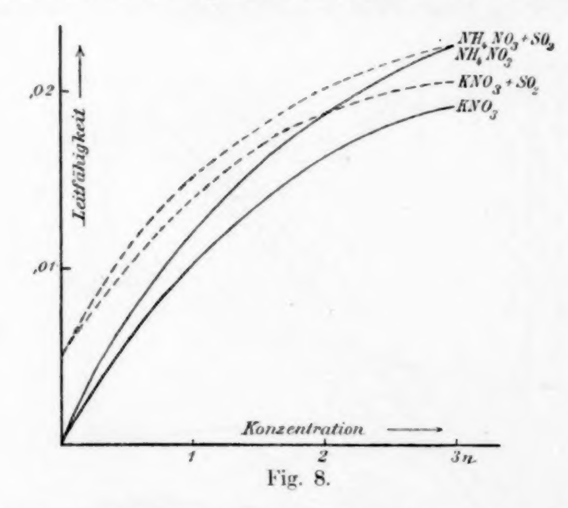


Fig. 8.

zu der Lösung, auf der Horizontalaxe dargestellt, bewirkt ein Steigen der Kurve, aber ein erheblich langsameres Steigen als bei der SO_2-freien Salzlösung, so dass schliesslich — bei ungefähr 2-norm. — die Kurven einander schneiden. Bei dieser Konzentration wird also die Leitfähig-

keit einer *KJ*-Lösung durch Sättigung mit SO_2 nicht geändert. Bei höheren Konzentrationen nimmt die Leitfähigkeit der Lösung durch SO_2-Zufuhr ab. Dieser Gang der Leitfähigkeiten ist ganz offenbar darauf zurückzuführen, dass die entstandenen SO_2-Komplexionen langsamer als die Einzelionen wandern, aus denen sie durch SO_2-Addition entstanden sind. Und die Abnahme der Leitfähigkeiten in höheren Konzentrationen unter die des reinen Salzes zeigt, dass diese Beweglichkeitsverringerung sogar gross genug ist, um die Leitfähigkeitszunahme überzukompensieren, welche der in der Lösung vorhandenen freien H_2SO_3 zuzuschreiben ist.

Bei den CdJ_2-Kurven können ähnliche Wirkungen bemerkt werden.

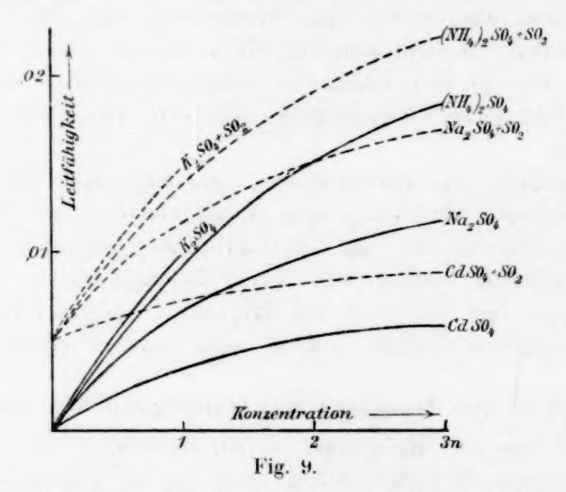


Fig. 9.

Hier dagegen ist die aktive Masse der Jodionen viel kleiner als beim *KJ*, und folglich auch die Konzentration der komplexen Ionen, die sich mit SO_2 bilden. Daher wird die Abnahme der Leitfähigkeit, die auf diese langsamer wandernden Komplexionen zurückzuführen ist, beim CdJ_2 kleiner sein als beim *KJ*; dies ist gut aus einer Betrachtung der Kurven zu erkennen: die zwei Kurven nähern sich langsam einander, aber sie konvergieren offenbar nach einem Schnittpunkt, der bei sehr viel grösserer — praktisch unerreichbarer — Salzkonzentration liegt. Ähnliche Wirkungen sind auch bei den Rhodaniden, Bromiden, Chloriden und Nitraten zu bemerken. Die Sulfatkurven dagegen zeigen ein gänzlich verschiedenes Aussehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an dem Temperaturkoëffizienten. Sie zeigen keine Neigung, einander zu schneiden, wie bei allen anderen Salzen. Die Differenz zwischen beiden Kurven (0·00482 bezeichnet die Leitfähigkeit von H_2SO_3) nimmt ein wenig mit

wachsender Salzkonzentration ab, doch ist dies wohl als Wirkung der Ionenreibung in der SO_2-Lösung zu erklären.

In der Lage der Schnittpunkte ist auch der Unterschied des Grades der Komplexbildung wiederzuerkennen, indem er für die Jodide bei der niedrigsten, für die Chloride bei der höchsten Konzentration erreicht wird. Sie liegen:

für KJ | $KJSO_2$ bei ca. 2-norm.,
„ KBr | $KBrSO_2$ bei ca. 2·5-norm.,
„ KCl | $KClSO_2$ bei ca. 3-norm.

Man darf allerdings nicht schliessen, dass die Lage dieses Schnittpunktes bei allen Ionen einen analogen Schluss auf den Grad der Komplexität erlaubt, denn dazu müsste man voraussetzen, dass die Differenz der Beweglichkeiten der einfachen und SO_2-komplexen Ionen immer gleich gross sei; für die drei Halogene, deren Beweglichkeit selbst jedoch gleich ist, darf diese Voraussetzung sicherlich mindestens als Annäherung gelten.

Als auffällig sei hervorgehoben, dass das starke Ion NO_3' trotz seiner allgemeinen Abneigung gegen Komplexbildung mit SO_2 sich verbindet, ein Zeichen, wie sehr die individuelle chemische Natur neben der Elektroaffinität wirksam ist. Ferner ist merkwürdig, dass in den SO_2-Lösungen fast durchweg die NH_4-Salze schlechter leiten als die K-Salze, wofür eine sichere Deutung nicht gegeben werden kann.

5. Vergleich der Messungen von Leitfähigkeit und Löslichkeit.

Sowohl aus den Messungen der SO_2-Löslichkeit und dem Temperaturkoëffizienten der Löslichkeit als auch aus der Leitfähigkeitsmessung ist zu ersehen, dass die Sulfate keine chemische Wechselwirkung mit SO_2 zeigen. Alle anderen untersuchten Anionen — Jodide, Rhodanide, Bromide, Chloride, Nitrate — bilden mit SO_2 Komplexionen.

Eine Erhöhung der SO_2-Löslichkeit, die auf die Gegenwart eines gelösten Stoffes zurückzuführen ist, kann allein das Vorhandensein einer chemischen Wechselwirkung zwischen Salz und Gas, wenn beide in Lösung zusammentreffen, nicht anzeigen, weil K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$, obwohl chemisch indifferent gegen SO_2, seine Löslichkeit erhöhen. Dieser Einfluss ist offenbar rein physikalischer Natur, gerade wie Rothmund (loc. cit.) beim $(NH_4)_2SO_4$ schloss, welches Salz eine Erhöhung der Löslichkeit von Phenylthiokarbamid in Wasser bewirkte.

Beim KJ z. B. und ähnlich bei allen anderen Salzen müssen wir daher schliessen, dass die erhöhte SO_2-Löslichkeit in ihren Lösungen das Resultat zweier Wirkungen ist, welche beide einzeln nebeneinander

eintreten, nämlich die Zunahme der SO_2-Löslichkeit, die auf die Bildung von komplexen Ionen mit Jodiden zurückzuführen ist, und der physikalische Einfluss des Salzes auf Wasser als Lösungsmittel für SO_2; das Lösungsmittel ist in der That nicht mehr Wasser, sondern irgend ein anderes Medium mit physikalischen Eigenschaften, die von denen des Wassers verschieden sind.

Aus einer allgemeinen Übersicht der Resultate muss der Schluss gezogen werden, dass der physikalische Einfluss additiver Natur ist, indem jedes Ion seinen eigenen Einfluss ausübt; dazu würde wahrscheinlich noch bei denjenigen Salzen, welche nicht vollständig dissociiert sind, ein dritter Einfluss hinzukommen, der auf Rechnung des undissociierten Restes zu setzen wäre. Aus der SO_2-Löslichkeit könnte demnach berechnet werden, wie viel SO_2 in der Lösung von den Jodionen gebunden wird, indem man die SO_2-Menge abzieht, welche von der Salzlösung der gleichen Konzentration gelöst werden würde, wenn das Salz nur seinen physikalischen Einfluss auf die SO_2-Löslichkeit ausüben würde.

Die Sulfate sind solche Salze, welche nur eine physikalische Wechselwirkung zeigen, da sie gegen SO_2 chemisch inaktiv sind; wenn man nun hier von der SO_2-Löslichkeit in der Lösung eines auf SO_2 chemisch wirksamen Salzes die SO_2-Löslichkeit in der Lösung des entsprechenden Sulfats von äquivalenter Konzentration absieht, so könnte man glauben, die SO_2-Menge zu erhalten, welche von der Lösung infolge chemischer Reaktion (Komplexbildung) festgehalten wird. Vorausgesetzt wäre hierbei allerdings, dass die physikalische Löslichkeitsbeeinflussung durch das Anion SO_4 ebenso gross ist, wie durch die anderen Anionen, was aber nach den Erfahrungen Rothmunds nicht zulässig ist, denn er findet gerade, dass die Verschiedenheit der Anionen den Haupteinfluss auf die Verschiedenheit der Löslichkeitsbeeinflussung ausübt. In Tabelle 12 stehen die Zahlen, die durch Subtraktion der SO_2-Löslichkeit in einer äquivalenten Sulfatlösung derselben Base von der Löslichkeit in der Lösung, welche nach obigen Untersuchungen komplexe Ionen bildet, erhalten wurden. Berechnet ferner sind die Zahlen $\left(\frac{x}{n}\right)$, welche sich durch Division dieser Produkte (x) durch die Konzentration „n" ergeben.

Die Zahlen der ersten Reihe (durch „x" bezeichnet) bedeuten die von der vorhandenen Salzmenge über die der äquivalenten Sulfatlösung hinaus gebundenen SO_2-Volume, die der zweiten $\left(\frac{x}{n}\right)$ die pro Mol Salz gebundenen Quantitäten.

Tabelle 12.

		3-	2·5-	2-	1·5-	1·0-	0·5-norm.	Mittel
NH_4Br	$x =$	16·29	13·70	11·11	8·44	5·64	2·73	
	$\frac{x}{n} =$	5·4	5·3	5·6	5·6	5·6	5·9	5·6
KBr	$x =$	16·51	13·87	10·21	8·31	5·50	2·74	
	$\frac{x}{n} =$	5·5	5·6	5·1	5·5	5·5	5·5	5·5
$NaBr$	$x =$	9·30	8·18	6·75	4·82	3·40	1·80	
	$\frac{x}{n} =$	3·1	3·3	3·4	3·2	3·4	3·6	3·3
NH_4CNS	$x =$	25·50	21·54	17·31	12·92	8·92	4·43	
	$\frac{x}{n} =$	8·5	8·6	8·7	8·6	8·9	8·9	8·7
$KCNS$	$x =$	25·51	20·87	17·11	12·92	8·77	4·37	
	$\frac{x}{n} =$	8·5	8·3	8·6	8·6	8·8	8·7	8·6
$NaCNS$	$x =$	19·90	17·20	13·86	10·83	7·10	3·48	
	$\frac{x}{n} =$	6·6	6·9	6·9	6·9	7·1	7·0	6·9
NH_4NO_3	$x =$	3·18	2·54	2·32	1·94	1·25	0·61	
	$\frac{x}{n} =$	1·1	1·0	1·2	1·3	1·2	1·2	1·2
KNO_3	$x =$	4·77	2·57	1·91	1·67	1·19	0·6	
	$\frac{x}{n} =$	1·6	1·0	0·96	1·1	1·2	1·2	1·2

Wie man sieht, stimmen die für *K*-, NH_4- und *Na*-Salze gefundenen Werte nur für die beiden ersteren überein; die *Na*-Salze dagegen geben von diesen sehr verschiedene Zahlen. Man ist daher gezwungen, den Schluss zu ziehen, dass diese Methode, den physikalischen Löslichkeitseinfluss in Rechnung zu ziehen, nicht zutrifft.

Zugleich aber geht hervor, dass dieser physikalische Einfluss der Salze kein **streng** additiver sein kann; denn wenn sich z. B. alle Sulfate und Bromide um gleichviel unterschieden, so könnten die Zahlen für die chemische Wirkung von *KBr* und *NaBr* niemals identisch werden, was vorläufig als das weitaus wahrscheinlichste zu betrachten ist.

6. Die festen Verbindungen.

Zur Herstellung der komplexen Salze, deren Existenz durch diese physikalisch-chemischen Messungen angezeigt worden waren, und für ihre Analyse wurde ein Versuch gemacht, der von teilweisem Erfolg gekrönt war.

Ein Reagensglas, mit einem Korkstopfen versehen, hatte ein bis auf

den Boden reichendes Zuflussrohr und ein am oberen Teil herausführendes Abzugsrohr; von den von mir probierten Anordnungen zeigte sich diese als die geeignetste für die Herstellung und Analyse dieser Salze.

Zuerst wurde SO_2 durch eine Lösung, die an KJ gesättigt war und auch einige Kryställchen enthielt, geleitet.

Es konnte sein, dass $KJSO_2$ weniger löslich wäre als KJ und in diesem Falle ausfiele. Dies trat jedoch nicht ein, sondern es schien sich im Gegenteil etwas von dem suspendierten KJ zu lösen. Nach mehreren Versuchen zeigte sich als beste Methode, etwas KJ in einem Achatmörser so fein wie möglich zu reiben und eine gewogene Menge auf den Boden des Reagensglases zu bringen. Dieses wird etwas angefeuchtet, am besten durch einen Wasserdampfstrahl, und dann durch H_2SO_4 getrocknete SO_2 durchgeleitet; das vorhandene Wasser verdunstet und das Gewicht des Glases wird konstant. Die Gewichtszunahme giebt die Menge SO_2, welche sich mit der bekannten Menge Substanz verbunden hat.

Beim Erwärmen entweicht sämtliches SO_2, und das ursprüngliche dem Salz entsprechende Gewicht stellt sich wieder her.

Diese Methode wurde bei KJ, KBr, KCl, $KCNS$, KNO_3 versucht; unter der Annahme, dass die Formeln für die komplexen Verbindungen der Salze mit SO_2: $KJ(SO_2)$, $KBr(SO_2)$, $KCl(SO_2)$, $KCNS(SO_2)$ sind, betrugen die absorbierten SO_2-Mengen: 95, 90, 91, 93 % von dem theoretischen Werte, während KNO_3, keine wesentliche Gewichtszunahme zeigte.

Darnach kann man schliessen, dass diese Stoffe — nur KNO_3 ausgeschlossen — sich bezüglich ihres Dissociationsdruckes wie $CaCO_3$ bei gewöhnlichen Temperaturen verhalten. Dagegen hat das Salz $KNO_3(SO_2)$ bei gewöhnlicher Temperatur einen SO_2-Partialdruck von mehr als 760 mm. So kann man es unter normalen Bedingungen nicht erhalten; es ist, wie $CaCO_3$ bei sehr hohen Temperaturen, zersetzt, und gerade wie in dem Falle würde es jedenfalls möglich sein, das Salz durch Steigerung des Druckes oder Verminderung der Temperatur zu erhalten.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

1. Der Absorptionskoëffizient des SO_2 wurde für eine Reihe von Salzlösungen gemessen: es stellte sich dabei heraus, dass in manchen Fällen der Wert des Koëffizienten grösser, in anderen Fällen kleiner als beim reinen Wasser ist.

2. SO_2 löst sich in Lösungen von Jodiden und Rhodaniden viel

stärker als in reinem Wasser, und zwar mit gelber Farbe; ebenso erhöhen NH_4Br, KBr, $NaBr$, NH_4Cl, KCl, NH_4NO_3, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 ohne Farbbildung den Absorptionskoëffizient. Dagegen erniedrigen $NaCl$, Na_2SO_4, $CdBr_2$, $CaCl_2$, $CdSO_4$ denselben.

3. Eine Betrachtung der Löslichkeitskurven zeigt, 1. dass die Löslichkeit in allen Fällen der Salzkonzentration sehr nahe proportional verlief; 2. dass die Löslichkeit in der Reihenfolge Sulfat, Nitrat, Chlorid, Bromid, Rhodanid, Jodid für die Anionen, und Kadmium, Natrium, Kalium, Ammonium für die Kationen zunimmt, und dass der ausgeübte Einfluss annähernd additiver Natur ist.

4. Die Bestimmung der Temperaturkoëffizienten zeigt, dass alle Salze — Sulfate ausgenommen — Komplexe bilden.

5. Der Absorptionskoëffizient ist der Konzentration (Partialdruck) des SO_2 und, wie auch oben erwähnt, der Salzkonzentration proportional, d. h. nach dem Massenwirkungsgesetz haben die gebildeten Salze Formeln von dem Typus $MX.SO_2$.

6. Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen diese Schlussfolgerungen, indem die chemisch aktiven Salze starke Leitfähigkeitserniedrigungen durch SO_2 erfahren, die auf die Bildung langsamer wandernder komplexer Anionen zurückzuführen sind.

7. Vergleicht man den Einfluss einerseits der chemisch inaktiven Sulfate, andererseits der übrigen chemisch aktiven Salze auf die SO_2-Löslichkeit, so zeigt sich, dass der ausgeübte physikalische Einfluss nicht streng additiv ist.

8. KJ, KBr, KCl, $KCNS$ absorbieren SO_2 bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Druck unter Bildung von Substanzen, deren Formeln durch Analyse, sowie auch aus den Löslichkeitsmessungen zu $K(JSO_2)$, $K(BrSO_2)$, $K(ClSO_2)$, $K(CNS.SO_2)$ festgestellt wurden. Das Salz $K(NO_3SO_2)$ scheint bei gewöhnlicher Temperatur, gerade wie $CaCO_3$ bei sehr hohen Temperaturen, eine Dissociationsspannung von mehr als 760 mm zu besitzen und wurde deswegen unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht erhalten.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliche Hilfe bei ihrer Ausführung bin ich Herrn Prof. Abegg zu herzlichem Dank verpflichtet.

Breslau, Juni 1902.

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung[1]).

I. Der Reaktionsverlauf bei 50°[2]).

Von

Wolf Müller.

Einleitung.

Wird die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges durch Zusatz eines Stoffes beeinflusst, der sich nach Ablauf der Reaktion im gleichen Zustande befindet wie vorher, so nennen wir diesen Vorgang einen katalytischen. Wird ein Stoff, welcher eine Reaktion katalysieren kann, im Verlauf dieser Reaktion selbst gebildet oder verbraucht, so nennen wir eine derartige Reaktion eine Autokatalyse[3]). Diese Erscheinung wurde von Ostwald und Henry[4]) an der Bildung von Laktonen aus Oxysäuren und gleichzeitig von Collan[5]) an dem Übergang der Oxymethylbenzoësäure in ihr Phtalid studiert. Später zeigte H. Goldschmidt[6]), dass der Verlauf der spotanen Esterbildung einer Autokatalyse entsprach.

Bei allen diesen Vorgängen wirken die Wasserstoffionen als beschleunigende Katalysatoren. Ausserdem verschwinden im Laufe der Reaktion die katalysierenden Ionen, d. h. die Wasserstoffionen sind ein Bestandteil des bei der Reaktion verschwindenden Systems. Die interessanten Eigenschaften dieser Ionen lassen es von Interesse erscheinen, die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Fall zu untersuchen, in welchem sie entstehen. Dies liegt bei dem Zerfall der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung vor, dessen Verlauf bei 50° den Inhalt vorliegender Abhandlung bildet.

---

[1]) Aus der Freiburger Habilitationsschrift des Verfassers: Berichte der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg **13**, 1—22 (1902).

[2]) Über Versuche bei verschiedenen Temperaturen wird später berichtet werden.

[3]) Ostwald, Sächs. Akad. Ber. **42**, 189 (1890).

[4]) Diese Zeitschr. **10**, 96 (1892). [5]) Diese Zeitschr. **10**, 130 (1892).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2208.

Die Untersuchungen erstrecken sich nun darauf, die Geschwindigkeit des Zerfalls in möglichst weiten Konzentrationsgrenzen festzustellen und weiterhin den Einfluss des Zusatzes von starken Säuren zu konstatieren.

Über die Produkte der freiwilligen Zersetzung wässeriger Brombernsteinsäurelösungen sind in der Litteratur verschiedene Angaben vorhanden. Fittig und Dorn[1]) fanden eine Notiz von Kekulé[2]), dass sich bei der Zersetzung Äpfelsäure und Bromwasserstoffsäure bilde, nicht bestätigt, sondern geben an, dass in mässig konzentrierten Lösungen nur Fumarsäure gebildet wird. Ebenso giebt Volhardt[3]) das Eindampfen wässeriger Brombernsteinsäurelösungen als Darstellungsmethode für Fumarsäure an. Im Gegensatz dazu erhielt Tanatar[4]) bei längerem Erhitzen verdünnter Brombernsteinsäurelösungen vorwiegend Äpfelsäure, und Walden[5]) fand bei Verwendung optisch aktiver Brombernsteinsäure, dass Gemische von Fumarsäure und optisch aktiver Äpfelsäure entstanden. Die Bildung von Brombernsteinsäure erfolgt beim Behandeln sowohl von Fumarsäure[6]), wie auch von Äpfelsäure[7]) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100°.

Um die Verhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur zu übersehen, wurde Fumarsäure mit obiger Bromwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und ein Jahr lang stehen gelassen. Schon äusserlich zeigte sich eine Änderung der Krystallform, bei Untersuchung des Inhalts stellte es sich heraus, dass die Fumarsäure auch bei Zimmertemperatur nach genügend langer Zeit quantitativ in Brombernsteinsäure übergeführt wird.

Da jedoch Äpfelsäure durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure leicht in Fumarsäure übergeführt wird, was schon Kekulé gezeigt hat, so geht die Bildung der Brombernsteinsäure wahrscheinlich nur durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Fumarsäure vor sich. Um einen Anhalt über diese Verhältnisse zu gewinnen, wurden die Zersetzungsprodukte einer etwa 2-norm. und einer 0·02-norm. Brombernsteinsäurelösung durch Eindampfen isoliert, wobei sich zeigte, dass im ersten Fall keine Spur von Äpfelsäure gebildet wurde, im zweiten Fall etwa die Hälfte der zurückbleibenden organischen Säure aus Äpfelsäure bestand.

Bei der Zersetzung von Brombernsteinsäure mit Alkalien entsteht nur Äpfelsäure, es scheint also das Verhältnis von gebildeter Fumarsäure zu Äpfelsäure von der Acidität der Lösung so abzuhängen, dass

---

[1]) Lieb. Ann. **188**, 87. [2]) Lieb. Ann. (Suppl.-Bd.) **1**, 133.
[3]) Lieb. Ann. **268**, 265. [4]) Lieb. Ann. **273**, 39.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1840. [6]) Lieb. Ann. **188**, 87.
[7]) Kekulé, Wied. Ann. **130**, 21.

mit der Menge der vorhandenen Säure die Menge der gebildeten Fumarsäure wächst.

Für die Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit ist es nun gleichgültig, ob Fumarsäure oder Äpfelsäure gebildet wird, weil die Normalität der entstehenden Säure in beiden Fällen die gleiche ist. Ob die Verschiedenheit der bei verschiedenen Konzentrationen gebildeten Fumar-, bezw. Äpfelsäuremengen auf den Reaktionsverlauf einen Einfluss hatte, mussten Geschwindigkeitsversuche in möglichst weiten Konzentrationsgrenzen zeigen.

Da ein solcher Einfluss, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, nicht vorhanden war, wurde vorläufig darauf verzichtet, dieses Verhältnis bei verschiedenen Konzentrationen genau zu ermitteln. In den Formeln soll deshalb auch immer der Einfachheit halber nur Fumarsäure geschrieben werden, was bei grösseren Konzentrationen auch sicher richtig ist.

Wie schon gesagt, lässt sich die Brombernsteinsäure aus Fumarsäure und Bromwasserstoff darstellen. Es besteht also ein Gleichgewicht zwischen diesen Körpern, das wir folgendermassen schreiben können:

$$C_4H_5O_4Br \rightleftarrows C_4H_4O_4 + HBr.$$

Für dieses Gleichgewichtssymbol gilt folgende Gleichung:

$$\frac{(C_4H_4O_4).(HBr)}{(C_4H_5O_4Br).V} = k.$$

Hierin bedeuten die eingeklammerten chemischen Formeln die Mengen der reagierenden Stoffe, V das Reaktionsvolum und k die Gleichgewichtskonstante. Da nun eine Bildung von Brombernsteinsäure erst bei sehr grossen Konzentrationen, d. h. kleinem Reaktionsvolum vor sich geht, so ist leicht ersichtlich, dass bei grossem Volum die Reaktion vorwiegend im Sinn des oberen Pfeils im Gleichgewichtssymbol vor sich geht. Dies wurde durch die Versuche bestätigt; die Reaktion verlief bei den untersuchten Konzentrationen von 0·25 — 0·01-normal praktisch genommen vollständig.

Als Versuchstemperatur wurde die Temperatur von 50° gewählt, weil diese einerseits leicht auf längere Zeit konstant gehalten werden konnte, und andererseits die Reaktion dabei mit bequem messbarer Geschwindigkeit vor sich ging.

Versuchsanordnung und Arbeitsmethode.

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen die von Ostwald[1]) und seinen Schülern benutzte. Als Thermostaten dienten grosse mit

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 388 und **31**, 308.

einem Siebboden versehene Emailtöpfe. Der Siebboden war über einen Reifen aus Bandeisen ausgespannt, das Gestell des Reifens bestand aus drei Bandeisen, welche in gleicher Höhe unten rechtwinklig abgebogen und im Treffpunkt in der Mitte mit einer Messingplatte vernietet waren. Diese Messingplatte war mit einem Körner versehen, in welchem die zum Rühren benutzte Ostwaldsche Windmühle lief. Die Temperaturregulierung geschah durch einen Ostwaldschen[1]) Toluolregulator mit Reichertscher Regulierschraube. Bei den einzelnen Versuchen konnte die Temperatur des schwankenden Gasdruckes halber nur auf 0·1—0·2° genau konstant gehalten werden. Die Versuchstemperatur verschiedener Versuche schwankte zwischen 48·8 und 50·5°; die Temperatur wurde an einem in $^1/_5$° geteilten Thermometer abgelesen. Zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten dienten gut ausgedämpfte Kölbchen aus Jenenser Glas von etwa 100 ccm Inhalt.

Zum Verschluss waren paraffinierte Korkstopfen verwendet, welche durch Bleikappen am Abfliegen verhindert wurden. Die Kölbchen selbst waren mit Bleiplatten beschwert. Die zu den Versuchen dienende Brombernsteinsäure war von Kahlbaum in Berlin bezogen. Sie enthielt wechselnde Mengen (bis zu 15 %) Fumarsäure und musste deshalb sorgfältig gereinigt werden. Nachdem zu diesem Zweck verschiedene Lösungsmittel, Aceton u. a., benutzt worden waren, stellte sich als das zweckmässigste Verfahren folgendes heraus. Die Brombernsteinsäure wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, wobei die Fumarsäure beinahe vollständig zurückblieb. Diese wässerige Lösung wurde dann mit reinem Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug durch Stehen über entwässertem Glaubersalz getrocknet und die Säure durch Verdunstenlassen des Äthers zurückgewonnen. Falls einmalige Reinigung nicht genügte, wurde sie so lange wiederholt, bis eine Säure resultierte, die bei der Titration höchstens um 0·1 % vom theoretischen Werte differierte. Zu den Titrationen wurde Barytwasser in zwei Normalitäten (etwa $^1/_{10}$- und $^1/_{50}$-norm.) verwendet. Die Titerstellung geschah teils gewichtsanalytisch, teils gegen Oxalsäure, der Titer wurde häufig kontrolliert. Die Herstellung der Versuchsflüssigkeiten geschah durch Verdünnen einer Urlösung mit Pipetten. Sämtliche Flüssigkeiten waren vorher auf die Versuchstemperatur gebracht, so dass eine Temperaturkorrektion nicht nötig war. Ebenso wurde bei den Versuchen mit Säurezusatz verfahren. Ein Beispiel kann die erreichte Genauigkeit am besten zeigen. Gelöst wurden 4·925 g Brombernsteinsäure in 250 ccm

---

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 216 (1900).

Wasser = 0·2-norm. Durch Titration gefunden 0·1998-norm., die Verdünnung geschah nach folgendem Schema.

S	W	$Ti_{\text{gef.}}$	$Ti_{\text{ber.}}$
100	0	0·1998	0·200
50	50	0·0999	0·100
30	70	0·0602	0·0600
20	80	0·01996	0·0200
10	90	0·00995	0·0100

In dieser Tabelle bedeutet:

S die Anzahl ccm 0·2-norm. Säure,
W die Anzahl ccm Wasser,
$Ti_{\text{gef.}}$ den durch Titration gefundenen Titer,
$Ti_{\text{ber.}}$ den aus 0·2 berechneten Titer.

Bei den Versuchen mit Salzsäure wurde genau 2-norm. Säure zum Zusetzen verwendet. Die Bestimmung der Geschwindigkeit geschah durch Titration von je 5 oder 10 ccm der Versuchsflüssigkeit. Zur Verwendung kamen nur geaichte Messgeräte.

Ableitung der Reaktionsgleichung und Bestätigung derselben.

Die zur Berechnung der Versuche notwendigen stöchiometrischen Beziehungen ergeben sich leicht aus der Reaktionsgleichung:

$$C_4H_5O_4Br = C_4H_4O_4 + HBr,$$

für 1 Molekül zersetzte Brombernsteinsäure nimmt die Normalität um 1 zu. Der Titer, in Normalität gerechnet, ändere sich von T_0 auf T_x, dann ist $T_x - T_0$ die gebildete Bromwasserstoffsäure, $2(T_x - T_0)$ die gebildete Fumarsäure, daraus folgt der Titer der noch vorhandenen Brombernsteinsäure:

$$C_x = T_x - (T_x - T_0) - 2(T_x - T_0) = 3T_0 - 2T_x.$$

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung wurde nun versucht, die Molekülzahl nach van't Hoff[1]), sowie nach der Noyesschen[2]) Modifikation dieser Methode zu bestimmen. Dieser Versuch ergab jedoch sehr schwankende Zahlen, und es zeigte sich, dass die zur Berechnung verwendeten Anfangswerte unter dem Einfluss der chemischen Induktion standen. Da diese ein Ansteigen der Geschwindigkeit in der ersten Reaktionsperiode bedeutet, so entsprachen die nach dieser Methode gewonnenen Werte, die alle unter 1 lagen, natürlich nicht dem

---

[1]) Studien zur chemischen Dynamik. Deutsche Ausgabe. Leipzig 1896, S. 105.
[2]) Ebendaselbst S. 106.

wirklichen Sachverhalt. Weiterhin wurden Konstanten nach den Gleichungen erster und zweiter Ordnung berechnet, die aber auch entschieden einen Gang zeigten.

Ein Blick auf die Versuche mit Säurezusatz zeigte nun, dass dieser entschieden verlangsamend auf die Reaktion einwirkt. Es wurde deshalb eine solche Reihe, bei welcher der anfängliche Säurezusatz gross war gegen die im Verlauf der Reaktion sich bildende Säuremenge, zur Berechnung verwendet. Hierdurch wurde eine Änderung des zu Grunde liegenden Reaktionsverlaufes durch die sich bildende Bromwasserstoffsäure vermieden. Es zeigte sich dabei, dass die Reaktion einen monomolekularen Charakter hatte, wie aus folgender Tabelle über den Versuch Nr. 26 hervorgeht.

t (in Stunden)	T_x	$\log \frac{T_0}{3T_0 - 2T_x}$	$K\,10^4$
142·4	0·1125	0·0132	9·1
192·2	0·1137	0·0146	7·6
240·8	0·1156	0·0170	7·1

Es liegt also ein monomolekularer Vorgang zu Grunde, der durch die sich bildende Bromwasserstoffsäure katalytisch verzögert wird. Es soll nun die Gleichung für diesen Fall aufgestellt werden.

Bekanntlich entspricht der Differentialgleichung für die Reaktion erster Ordnung:

$$-\frac{dc}{dt} = k.c \text{ das Integral } \log\frac{c_0}{c_x} = k_1.t,$$

der Differentialgleichung für die Reaktion zweiter Ordnung:

$$-\frac{dc}{dt} = k.c^2 \text{ das Integral } \frac{C_0 - C_x}{C_0.C_x} = k_2.t.$$

In diesen Gleichungen bedeutet C_x die Konzentration der reagierenden Molekülart, c_0 deren Anfangskonzentration, k die Reaktionskonstante und t die Zeit.

Um die Gleichung auf unseren Fall anzuwenden, müssen wir c durch den oben erhaltenen Ausdruck:

$$3T_0 - 2T_x$$

ersetzen, dann ist die Anfangskonzentration T_0. Die Gleichungen lauten dann:

$$\log\frac{T_0}{3T_0 - 2T_x} = k_1.t$$

$$\frac{2(T_x - T_0)}{T_0(3T_0 - 2T_x)} = k_2.t.$$

Wirkt nun die entstehende Bromwasserstoffsäure verzögernd ein, so müssen wir ihre Konzentration in Rechnung setzen.

Diese Konzentration ist gleich $T_x - T_0$. Da nun $c_x = 3T_0 - 2T_x$ und $c_0 = T_0$ ist, so ist $C_{Bromwasserstoffsäure} = \frac{c_0 - c_x}{2}$. Wird dieser Ausdruck in den Geschwindigkeitsansatz eingesetzt, und zwar unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit dem jeweiligen Gehalt an Bromwasserstoffsäure umgekehrt proportional sei, so erhält man:

$$-\frac{dc_x}{dt} = k\frac{c_x}{\frac{c_0 - c_x}{2}} = 2k \cdot \frac{c_x}{c_0 - c_x} = k_3 \cdot \frac{c_x}{c_0 - c_x}. \qquad (1a)$$

Ist von vornherein Säure in der Konzentration a zugesetzt, so lautet der Ansatz:

$$-\frac{dc_x}{dt} = k\frac{c_x}{a + \frac{c_0 - c_x}{2}} = 2k \cdot \frac{c_x}{2a + c_0 - c_x} = k_3 \cdot \frac{c_x}{2a + c_0 - c_x}. \qquad (1b)$$

Dieser letzte Ansatz geht für den Fall, dass $c_0 - c_x$ klein ist gegen a, in $-\frac{dc_x}{dt} = \frac{k_3}{a} \cdot c_x$ über, und dieser Gleichung entspricht das Resultat, das in der obigen Tabelle mitgeteilt ist. Um die anderen Gleichungen zu integrieren, bringt man die gleichen Variabeln auf eine Seite und erhält:

$$-\int \frac{c_0 - c_x}{c_x} \cdot dc_x = k_3 \int dt \qquad (2a)$$

$$-\int \frac{2a + c_0 - c_x}{c_x} \cdot dc_x = k_3 \int dt. \qquad (2b)$$

Die Ausdrücke auf der linken Seite lassen sich leicht in zwei vollständige Differentiale zerlegen; das Integral der Gleichung lautet dann:

$$-c_0 . \ln c_x + c_x = k_3 t + \text{konst.} \qquad (3a)$$

$$-(2a + c_0) . \ln c_x + c_x = k_3 t + \text{konst.} \qquad (3b)$$

Die Integrationskonstante ist dadurch bestimmt, dass für $t = o$ auch $c_x = c_0$ wird. Es lauten dann die Gleichungen:

$$c_0 . \ln \frac{c_0}{c_x} - (c_0 - c_x) = k_3 t \qquad (4a)$$

$$(2a + c_0) \ln \frac{c_0}{c_x} - (c_0 - c_x) = k_3 t, \qquad (4b)$$

oder, wenn die andere Ausdrucksweise eingeführt und der natürliche Logarithmus durch den Briggschen ersetzt wird:

$$2{\cdot}3026\,.\,T_0\,.\log\frac{T_0}{3\,T_0-2\,T_x}-2(T_x-T_0)=k_3t \qquad (5a)$$

$$2{\cdot}3026\,.\,(2a+T_0)\,.\log\frac{T_0}{3\,T_0-2\,T_x}-2(T_x-T_0)=k_3t. \qquad (5b)$$

Nachdem so die gültigen Beziehungen aufgestellt sind, folgen jetzt zwei Tabellen, in denen als Beispiel die nach verschiedenen Gleichungen berechneten Konstanten gegeben werden sollen. Es folgt dazu:

t	T_x	$3\,T_0-2\,T_x$	T_x-T_0	$K_1\,10^3$	$K_2\,10^1$	$K_3\,10^4$
			Versuchsreihe 7. $T_0=0{\cdot}09922$; t in Stunden.			
24·58	0·11824	0·06118	0·01902	8·5	2·6	4·6
69·2	0·12782	0·04202	0·0286	6·8	1·9	4·1
95·2	0·13186	0·03394	0·03264	4·9	2·0	4·3
141·83	0·13632	0·02502	0·03710	4·2	2·1	4·4
233·333	0·14192	0·01382	0·04270	3·7	2·6	4·7
			Versuchsreihe 13. $T_0=0{\cdot}05018$; t in Stunden.			
55·08	0·06873	0·0131	0·0185	10·6	12·9	5·5
78·13	0·06973	0·01108	0·0195	8·4	9·0	4·7
95·63	0·07039	0·00976	0·0202	7·4	8·6	4·3
168·36	0·07342	0·00370	0·02324	6·7	14·9	5·0

Betrachtet man die hier berechneten Konstanten, so sieht man sofort, dass die Gleichung (5a) dem Reaktionsverlauf am besten entspricht. Die Gleichung für einen bimolekularen Verlauf, welche eine steigende Konstante erzielt, ist auch deshalb unmöglich, weil die Konstanten für verschiedene Konzentrationen stark differieren. Es folgen Berechnungen der Konstanten nach Gleichung (5a) für verschiedene Konzentrationen.

t	T_x	$3\,T_0-2\,T_x$	T_x-T_0	$K\,10^4$
		Versuchsreihe 2. $T_0=0{\cdot}1998$; t in Stunden.		
23·034	0·2258	0·1478	0·0260	3·6
29·45	0·2312	0·3370	0·0314	4·3
49·62	0·2391	0·1212	0·0393	4·3
73·55	0·2474	0·1046	0·0476	4·7
				4·2
		Versuchsreihe 4. $T_0=0{\cdot}1043$; t in Stunden.		
18·6	0·1223	0·0683	0·0180	4·4
42·42	0·1316	0·0497	0·0273	5·4
66·08	0·1363	0·0403	0·0320	5·3
89·25	0·1398	0·0333	0·0355	5·4
138·7	0·1444	0·0241	0·0401	5·2
∞	0·1526			
				5·1

t	T_x	$3T_0-2T_x$	T_x-T_0	$K\ 10^4$
Versuchsreihe 9.				
$T_0 = 0{\cdot}0986$; t in Stunden.				
22·87	0·1137	0·0684	0·0151	2·6
47·37	0·1192	0·0570	0·0206	2·6
101·5	0·1266	0·0426	0·0280	2·6
197·55	0·1338	0·0282	0·0352	2·7
311·2	0·1384	0·0190	0·0398	2·7
				2·64
Versuchsreihe 12.				
$T_0 = 0{\cdot}05026$; t in Stunden.				
23·3	0·06015	0·03048	0·00989	2·3
47·68	0·06399	0·0228	0·01373	2·6
102·0	0·06784	0·0151	0·01758	2·5
198·3	0·07086	0·00906	0·0206	2·3
311·4	0·07251	0·00576	0·02225	2·1
				2·4
Versuchsreihe 16.				
$T_0 = 0{\cdot}02055$; t in Stunden.				
21·60	0·02706	0·00752	0·00651	3·5
30·783	0·02807	0·00551	0·00752	3·9
48·35	0·02906	0·00353	0·00851	4·0
				3·8
Versuchsreihe 19.				
$T_0 = 0{\cdot}00995$, t in Stunden.				
23·03	0·01414	0·00157	0·00419	4·4
29·63	0·0146	0·00065	0·00465	6·0
48·83	0·01477	0·00031	0·00482	5·1
				5·2

Bei diesen Berechnungen sind die im ersten Drittel der Reaktion gelegenen Zahlen weggelassen, weil sie, wie schon oben bemerkt, der Anfangsbeschleunigung wegen steigende Werte ergaben.

Auf diese Art und Weise wurde das ganze Versuchsmaterial durchgerechnet; in der folgenden Tabelle stehen die Mittelwerte der Konstanten für die verschiedenen Konzentrationen, wobei die um einen Mittelwert liegenden Konzentrationen einfach zusammengenommen worden sind.

0·25-n.	0·2-n.	0·1-n.	0·06-n.	0·05-n.	0·04-n.	0·03-n.	0·02-n.	0·01-n.
3·2	4·2	5·1	5·3	2·4	4·9	5·1	3·8	4·9
	4·7	5·9	4·7	4·9			4·9	5·2
		4·5						
		4·4						
		3·9						
		2·6						
3·2	4·5	4·4	5·0	3·7	4·9	5·1	4·4	5·1

In dieser Tabelle bedeuten die Überschriften die Konzentrationen, die daruntersteheden Zahlen die erhaltenen Konstanten. Die Übereinstimmung ist bei der verschiedenen Herkunft der Zahlen eine vollständig genügende, da die Temperatur der Thermostaten bei den länger dauernden Versuchen auf nicht mehr als 0·3° garantiert werden kann und nach Ausweis der Beobachtungsprotokolle von 49·8—50·3° differiert. Da ferner die Versuche an verschiedenen Orten mit verschiedenen Thermometern angestellt wurden, so ist eine Verschiedenheit der Temperatur um 0·5—1° nicht ausgeschlossen. Eine solche Temperaturdifferenz ändert aber die Reaktionsgeschwindigkeit um 25—30%. Eine genaue Temperaturkorrektion wurde nicht angebracht, weil die Konstanten den Gang der jeweiligen Versuchstemperaturen zeigten, welche sich immer in der Nähe von 50° bewegten.

Da aber andererseits die Konzentration der Lösungen in den sehr weiten Grenzen von 0·25—0·01-norm., also um das 25fache geändert wurde, so können wir das Mittel aus den obigen Konstanten $4{\cdot}5.10^{-4}$ als die Konstante der Reaktion bei 50° ansehen.

Geht man nun zur Berechnung der Versuche mit Säurezusatz über, so handelt es sich hier um die Versuche 20—23 mit Bromwasserstoffsäure, 24—29 unter Säurezusatz. Was die Versuche unter Zusatz von normaler und halbnormaler Salzsäure anlangt, ist bei diesen die Änderung der Normalität zu gering, als dass Konstanten daraus hätten berechnet werden können.

Versuche unter Zusatz von Salzsäure.

Zeit	Titer	Zeit	Titer	Zeit	Titer	Zeit	Titer
Versuch 24		Versuch 25		Versuch 26		Versuch 27	
0	47·0	0	48·8	0	25·70	0	26·56
16·42	47·31	24·583	48·9	16·58	25·91	24·5	26·72
39·42	47·52	66·05	49·18	39·58	26·12	66·083	26·85
230	47·53	141·583	49·16	66·17	26·12	95·166	26·84
		233·67	49·40	142·42	26·28	141·749	26·85
				192·2	26·33	233·58	27·15
				240·8	26·42		

Die Lösung Nr. 24 z. B. ändert ihren Titer in 230 Stunden von 47·0 auf 47·53 ccm, d. i. etwa 1% des Gesamtwertes. Auf die Brombernsteinsäure berechnet, sind das ja etwa 10%, also von 4·4 auf 5·0 ccm. Die Änderungen sind jedoch so unregelmässig, dass zufällige Verluste, die bei der langen Versuchsdauer durchaus nicht ausgeschlossen sind, an dieser Änderung auch beteiligt sein können.

Man kann also sagen, dass ein Zusatz von normaler Salzsäure zu $^1/_{10}$-norm. Brombernsteinsäure die Reaktion beinahe vollkommen hemmt.

Die für diese Versuche geltenden Gleichungen sind schon weiter oben abgeleitet worden. Es ist die Gleichung (5b):

$$2{\cdot}3026\,(2a + T_0)\,.\log \frac{T_0}{3T_x - 2T_0} - 2\,(T_x - T_0) = kt,$$

welche für den Fall, dass die Konzentration der gebildeten Bromwasserstoffsäure klein ist, in die einfache monomolekulare Gleichung:

$$2a\,.\log \frac{T_0}{3T_x - 2T_0} = k_1 t$$

übergeht. Hierfür ist ein Beispiel ebenfalls weiter oben gegeben. a bedeutet die Konzentration der zugesetzten starken Säure in Normalität, wobei natürlich die Natur derselben gleichgültig ist. Die folgenden Tabellen beziehen sich auf Versuchsreihe 20 und 22.

t	T_x	$3T_0 - 2T_x$	$T_x - T_0$	$K\,10^4$
		$a = 0{\cdot}025$, $T_0 = 0{\cdot}1969$; t in Stunden.		
32·67	0·2144	0·1619	0·0175	4·1
51·94	0·2220	0·1467	0·0251	4·3
95·67	0·2342	0·1223	0·0373	4·5
167·1	0·2485	0·0937	0·0516	4·8
287·7	0·2635	0·0637	0·0666	5·1
∞	0·2909			4·7
		$a = 0{\cdot}100$, $T_0 = 0{\cdot}1952$; t in Stunden.		
32·6	0·2029	0·1798	0·0077	5·3
51·9	0·2097	0·1662	0·0145	6·7
95·65	0·2181	0·1484	0·0229	6·3
167·2	0·2264	0·1328	0·0312	5·4
287·7	0·2484	0·0888	0·0532	7·1
∞	0·2886			6·2

Die Konzentration der zugesetzten Bromwasserstoffsäure war $a =$ 0·025- und $a = 0{\cdot}1$-norm., der steigende Gang der Konstante erklärt sich durch eine Temperatursteigerung während des Versuches, sie zeigt sich auch an dem Steigen der Konstanten eines Kontrollversuches ohne Säurezusatz. Die Konzentration der Brombernsteinsäure ist dabei 0·2-normal gewesen. Es folgt jetzt eine Tabelle über Versuch 25 mit 0·1-normaler Brombernsteinsäure und etwa 0·2-norm. Salzsäure.

$a = 0{\cdot}1928$, $T_0 = 0{\cdot}0997$; t in Stunden.

t	T_x	$3T_0 - 2T_x$	$T_0 - T_x$	$K\,10^4$
39·75	0·1031	0·0929	0·0034	6·7
66·25	0·1066	0·0859	0·0069	8·8*
142·6	0·1104	0·0783	0·0107	6·7
192·4	0·1127	0·0737	0·0130	6·3
240·9	0·1141	0·0709	0·0144	5·7
				6·4

* Das Mittel ist unter Ausschluss der Beobachtung 2 genommen.

Die Grössenordnung der Konstanten, die bei den Versuchen mit Säurezusatz erhalten sind, ist die gleiche, wie bei den Versuchen ohne Säurezusatz. Es folgt daraus, dass das aufgestellte Gesetz auch beim weitesten Variieren der Versuchsbedingungen in grosser Annäherung den Reaktionsverlauf wiedergiebt. Die Aufstellung der Reaktionsgleichung war eine rein empirische, es soll deshalb im nächsten Teil der Untersuchung versucht werden, die gefundenen Thatsachen auch theoretisch zu betrachten.

Theorie der gefundenen Gleichung.

Zu diesem Zwecke knüpfen wir am besten an die Arrhenius[1]-Eulerschen[2]) Ansichten über chemische Reaktionsgeschwindigkeit, bezw. Katalyse an.

Zur Erklärung des abnormen Temperaturkoëffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit hat Arrhenius eine Theorie aufgestellt, welche seiner elektrolytischen Dissociationstheorie nachgebildet war. Diese Theorie geht von der Anschauung aus, dass in einem Gemenge, in welchem eine Reaktion mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, nicht alle Moleküle an der Reaktionsgeschwindigkeit teilnehmen, sondern nur ein kleiner Teil, den er den aktiven nennt.

Vermehrt sich nun bei steigender Temperatur der aktive Teil auf Kosten des inaktiven, so muss sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur ähnlich ändern, wie z. B. der Dissociationsgrad des reinen Wassers. Das Gesetz einer derartigen Änderung lässt sich durch eine Exponentialfunktion darstellen, in welche Form Arrhenius das Gesetz auch gekleidet hat. Aus Versuchen von Erikson, welche zeigen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in verdünnten Säuren von der Temperatur unabhängig ist, kann weiter geschlossen werden, dass die Wasserstoffionen als vollkommen aktiv zu betrachten sind[3]). Von dieser Thatsache ausgehend, stellte Euler die Hypothese auf, dass der aktive Anteil in den Betrachtungen von Arrhenius der elektrolytisch-dissociierte sei. Unter diesem Gesichtspunkt stellt sich nun jede chemische Katalyse als eine Änderung des Dissociationsgrades der reagierenden Bestandteile dar. Bei Anwendung dieser Anschauung auf die bis jetzt beststudierten katalytischen Prozesse, die Rohrzuckerinversion und die Esterkatalyse, kam er jedoch zu chemisch nicht befriedigenden

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 266 (1889). [2]) Schwed. Akad. Ber. 1899, 309.

[3]) Nach neueren Arbeiten von Erikson und Palmaer (Diese Zeitschr. 39, 1. 1901) scheint die Auflösung von Zink allerdings nicht rein dynamisch erklärt werden zu können, weil dabei lokale elektrische Erscheinungen eine Hauptrolle spielen.

Resultaten, und die Schwierigkeiten einer Erklärung positiver Katalysen auf diesem Wege scheinen noch nicht gehoben zu sein.

Anders liegt der Fall bei der hier studierten Brombernsteinsäurezersetzung. Es lässt sich leicht zeigen, dass die Annahme der Ionen als wirklich reagierender Bestandteile zu demselben Ansatz führt, welcher weiter oben rein empirisch gefunden worden ist. Der wirklich reagierende Körper wäre in unserem Fall dann entweder das Ion:

$$C_4\overline{H_4O_4}Br \quad \text{oder} \quad C_4\overline{H_3O_4}Br,$$

welches von beiden es ist, bleibt für unsere Betrachtungen gleichgültig, da die Konzentration der beiden durch ein Gleichgewicht miteinander verbunden ist. Betrachten wir der Einfachheit halber das Ion $C_4\overline{H_4}O_4Br$ und bezeichnen es mit $\overline{Brb}$, so gilt die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C_{Brb'} \cdot C_{H^{\cdot}}}{C_{Bbr}} = k,$$

worin mit den verschieden bezeichneten C die Konzentration der am Gleichgewicht beteiligten Bestandteile bezeichnet sind. Setzen wir jetzt eine starke Säure zu, so wird dadurch das Gleichgewicht für die Brombernsteinsäure verschoben. Diese Gleichgewichtsverschiebung ist proportional der zugesetzten Menge starker Säure, solange man die Anzahl der $H^{\cdot}$-Ionen proportional der Konzentration der starken Säure setzen kann. Die $H^{\cdot}$-Ionen, welche von der Brombernsteinsäure geliefert werden, können den anderen gegenüber vernachlässigt werden, weil die Dissociationskonstante der Brombernsteinsäure gegen die der zugesetzten starken Säure klein ist. Die der Fumar-, bezw. der Äpfelsäure entsprechenden $H^{\cdot}$-Ionen können schon der Brombernsteinsäure gegenüber vernachlässigt werden. Über das Verhältnis der Konzentration der H-Ionen zur Brombernsteinsäure geben einige Leitfähigkeits- und Inversionsversuche Auskunft.

C_{Brb}	C_{HCl}	λ_1	λ_2	Δ_1	Δ_2	log 10^4	Δ_3
0·1	0·1	0·0372	0·04	8·7	11	3·877	0·973
0·1	0·075	0·0285	0·029	8·5	9	2·899	0·963
0·1	0·05	0·0200	0·020	8·7	9	1·936	0·871
0·1	0·025	0·0112	0·011			1·065	

In der Tabelle steht in der ersten Kolonne die Konzentration der Brombernsteinsäure, in der zweiten die Konzentration der zugesetzten Salzsäure, in der dritten die Leitfähigkeit in reziproken Ohms und in der vierten die Leitfähigkeit von HCl, dann die jeweiligen Differenzen in Einheiten der dritten Dezimale, dann die Inversionskonstante und ihre Differenzen. Sämtliche Zahlen beziehen sich auf 25°, die Leit-

fähigkeiten der Salzsäure sind aus den Zahlen von Ostwald[1]) interpoliert. Man sieht, dass die Brombernsteinsäure auf die Wasserstoffionenkonzentrationen keinen merklichen Einfluss mehr hat, wenn die Konzentration der starken Säure etwa $^1/_3$ der Brombernsteinsäure beträgt. Diese Zahlen sind natürlich nur Anhaltspunkte für eine etwaige genauere Untersuchung der Verhältnisse. Gehen wir nun von der oben gegebenen Gleichung aus, so haben wir:

$$\frac{C'_{Brb} \cdot C_H}{C_{Brb}} = k \quad (1)$$

und:

$$C_{Brb} + C'_{Brb} = C_x, \quad (2)$$

daraus:

$$C'_{Brb} = \frac{k \cdot C_x}{k + C_H} \quad (3)$$

und:

$$C_{Brb} = \frac{C_x \cdot C_H}{k + C_H} = C_x. \quad (4)$$

Setzt man die aus Gleichung (3) folgende aktive Masse in die Geschwindigkeitsgleichungen, so erhalten wir dann daraus:

$$-\frac{dc_x}{dt} = k_1 \cdot \frac{k C_x}{C_H + k}.$$

Da nun k eine kleine konstante Grösse ist, so können wir sie gegen C_H vernachlässigen. Es fragt sich nun, wie C_H ausgedrückt werden kann. Dies ist für die Anfangsstadien der Reaktion sehr schwierig, lässt sich aber, wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, sehr leicht von da ab durchführen, wo die Konzentration der gebildeten oder starken Säure etwa $^1/_3$ der vorhandenen Brombernsteinsäure beträgt. Man kann dann die Wasserstoffionenkonzentration in erster Annäherung der starken Säuremenge proportional setzen. Diese Säuremenge ist aber:

$$\frac{C_0 - C_x}{2}, \text{ bezw. } a + \frac{C_0 - C_x}{2};$$

setzen wir dies in die obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$-\frac{dc_x}{dt} = K \cdot \frac{C_x}{\frac{C_0 - C_x}{2}}, \text{ bezw. } -\frac{dc_x}{dt} = K \cdot \frac{C_x}{a + \frac{C_0 - C_x}{2}};$$

dies ist aber genau der gleiche Ansatz, zu dem wir oben rein empirisch gekommen sind.

Zu demselben Resultat kommt man übrigens, wenn man annimmt, dass der nichtdissociierte Anteil reagiert, und die Reaktion von Wasserstoffionen verzögernd katalysiert wird, doch erscheint die erstere Annahme bei weitem die plausiblere zu sein.

---

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte, S. 167.

Schluss.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich kurz in folgendem zusammenfassen:

1. Bei der Zersetzung der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung bildet sich Bromwasserstoff und als organische Säure, je nach der Konzentration, Fumarsäure oder ein Gemisch von Fumarsäure und Äpfelsäure.

2. Die Natur der gebildeten organischen Säure hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen Einfluss.

3. Die Anwesenheit von starken Säuren wirkt verlangsamend auf die Reaktion ein, so dass die Zersetzung das Bild einer verzögernden Katalyse zeigt.

4. Für die Zersetzungsgeschwindigkeit gelten die Gleichungen:

$$2{\cdot}3026\, T_0 \log \frac{T_0}{3\,T_0 - 2\,T_x} - 2(T_x - T_0) = kt \qquad \text{und:}$$

$$2{\cdot}3026\, T_0(2a + T_0) \log \frac{T_0}{3\,T_0 - 2\,T_x} - 2(T_x - T_0) = kt,$$

welche durch Versuche in den Konzentrationsgrenzen 0·25—0·01-n., sowie für Zusatz von Brom- und Chlorwasserstoffsäure verifiziert wurden.

5. Im Falle, dass sehr viel starke Säure zugesetzt ist, geht die Reaktion nach der monomolekularen Gleichung:

$$a \log \frac{T_0}{3\,T_0 - 2\,T_x} = k_1 t$$

vor sich. Die Reaktion ohne Zusatz ist also eine Autokatalyse, und zwar wirken starke Säuren als verzögernde Katalysatoren. Die Art der Katalyse lässt sich nach der Eulerschen Hypothese als Dissociationsbeeinflussung darstellen.

Vorstehende Versuche wurden während der Sommerferien 1899 im physikalischen Institut von Stockholms Hoegskola begonnen, nach längerer Pause im Sommer 1900 im physikalischen Institut zu Münster i. W. weitergeführt und in der philosophischen Abteilung des chemischen Instituts zu Freiburg i. B. vollendet.

Referate.

115. Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte von Frank K. Cameron und Atherton Seidell (Journ. Phys. Chem. 5, 643—655. 1901). Die Löslichkeit des Gipses in Lösungen von Chlormagnesium, Chlorcalcium und Natriumsulfat von verschiedenen Konzentrationen wurde bei 23—26° bestimmt. Wenn die Konzentration des Chlormagnesiums 1·3 molar ist, ist die Löslichkeit des Gipses 4·3 mal grösser als in reinem Wasser; bei weiterem Wachsen der Konzentration sinkt die Löslichkeit sehr schnell und erreicht bei vierfach molarer Konzentration den ursprünglichen Wert. Calciumchlorid verringert die Löslichkeit des Gipses zuerst sehr rasch, dann langsamer, und in 3·3-molarer Lösung ist die Löslichkeit praktisch Null. Natriumsulfat vermindert ebenfalls die Löslichkeit zuerst; bei 0·1-molarer Konzentration besitzt aber die Löslichkeitskurve eine scharfe Biegung, so dass von dieser Konzentration an die Löslichkeit ansteigt, bis sie in 0·9-molarer Lösung den ursprünglichen Wert wieder erreicht. Einige Versuche wurden ausserdem über die Löslichkeit des Gipses in Chlornatriumlösungen, die zugleich mit Calciumkarbonat gesättigt waren, ausgeführt. *A. A. Noyes.*

---

116. Einige Anwendungen der J. J. Thomsonschen Ergebnisse über die Struktur der Atome auf die Chemie von Felix Lengfeld (Journ. Phys. Chem. 5, 639—642. 1901). Die Abhandlung enthält Spekulationen über den Unterschied zwischen den Konstitutionen der positiven und negativen Ionen und der entsprechenden Atome, über den Mechanismus der Potentialdifferenz zwischen Metallen und ihren Lösungen und über die Konstitution der Atome mit Bezug auf die periodischen Eigenschaften der Elemente. *A. A. Noyes.*

---

117. Das Gleichgewicht zwischen Karbonaten und Bikarbonaten in wässeriger Lösung von Frank K. Cameron und Lyman J. Briggs (Journ. Phys. Chem. 5, 537—555. 1901). Gewöhnliche Luft wurde während einiger Tage oder Wochen durch Lösungen von Natrium, Kalium- und Magnesiumkarbonat hindurchgesaugt, in der Absicht, diese Lösungen ins Gleichgewicht mit dem in der Luft enthaltenen Kohlendioxyd zu bringen. Sie wurden darauf mit Kaliumbisulfat unter successiver Anwendung von Phenolphtaleïn und Methylorange als Indikatoren titriert, um die relativen Mengen des normalen Karbonats (CO_3'' plus OH') und des sauren Karbonats (HCO_3') zu bestimmen. Im Falle des Natriums und Kaliums nahm der Gehalt an saurem Karbonat von 90% bei 0·004-normaler bis zu 15—20% bei 0·5-normaler Konzentration ab, blieb aber darauf auch bei bedeutend weiterer Konzentrationszunahme konstant. Im Falle des Magnesiums beträgt der Gehalt an Bikarbonat etwa 50% und bleibt nahezu konstant zwischen 0·001 und 0·007 molaren Konzentrationen; ist aber festes Magnesiumkarbonat in Berührung mit

der Lösung, so übersteigt der Gehalt an Bikarbonat 65 %. Eine quantitative Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf dieses Gleichgewicht wird nicht versucht.

A. A. Noyes.

---

118. Löslichkeit von Calciumkarbonat in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte im Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft von Frank K. Cameron und Atherton Seidell (Journ. Phys. Chem. 6, 50—56. 1902). Die Elektrolyte, deren Einfluss auf die Löslichkeit untersucht wurde, waren Chlornatrium, Natriumsulfat und Chlornatrium in Berührung mit festem Calciumsulfat. Die Konzentration des Chlorids war 0·17—4·5 molar, die des Sulfats 0·019—1·8 molar. Die Temperatur war 24—28°. Die Resultate haben keine zu ersehende theoretische Bedeutung.

A. A. Noyes.

---

119. Augenblicklich verlaufende chemische Reaktionen und die Theorie der elektrolytischen Dissociation von Louis Kahlenberg (Journ. Phys. Chem. 6, 1—14. 1902). Der Verf. stellte die folgenden interessanten Thatsachen fest.

Die bei 110° getrockneten ölsauren Salze des Kupfers, Nickels und Kobalts lösen sich mit Leichtigkeit in kaltem, trockenem Benzol auf; die Lösungen besitzen ähnliche Farben wie die wässerigen Lösungen der Salze derselben Metalle. Die Lösung von ölsaurem Kobalt in Toluol ist tiefrot in der Kälte, blau in der Hitze.

Durch die Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethode wurde übereinstimmend gefunden, dass ölsaures Kupfer in Benzollösung ein scheinbares Molekulargewicht besitzt, welches viermal grösser ist als das normale.

5%ige Lösungen der genannten Salze in Benzol leiten Elektrizität nicht besser als reines Benzol oder Luft. Dasselbe gilt von den Benzollösungen der Salzsäure, des Zinntetrachlorids, des Phosphortrichlorids, des Arsentrichlorids und des Siliciumchlorids.

Natrium, Magnesium, Aluminium und Zink haben keine Einwirkung auf die Lösung des ölsauren Kupfers. Wird aber trockenes Chlorwasserstoffgas in die Lösung eingeleitet, so scheidet sich augenblicklich ein brauner Niederschlag von Kupferchlorid aus; ebenso scheidet sich aus den Lösungen der Oleate des Nickels und Kobalts unter denselben Bedingungen augenblicklich ein braungelber, resp. blauer Niederschlag der entsprechenden Chloride ab. Die Ausfällung ist quantitativ; es wird aber nicht mitgeteilt, wie viel Zeit dazu erforderlich ist. Die wasserfreien Chloride des Zinns, Phosphors, Arsens und Siliciums fällen ebenfalls aus den Benzollösungen des ölsauren Kupfers Kupferchlorid, das mit dem ölsauren Salz verunreinigt ist, aus. Trockener Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der drei genannten Oleate in Benzol die Metallsulfide augenblicklich aus; die Lösung des Stannichlorids in Benzol muss man über Nacht stehen lassen.

In allen diesen Fällungsversuchen wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, alle Substanzen wasserfrei zu haben; es wird aber nicht klar gemacht, ob dies auch bei den festen ölsauren Salzen der Fall war. Die reagierenden Substanzen einzeln und ihre frischbereiteten Mischungen erwiesen sich als vollkommene Isolatoren.

Diese Resultate beweisen, wie der Verf. hervorhebt, dass doppelte Umsetzungen augenblicklich zwischen Substanzen verlaufen können, die, nach ihrer Leitfähigkeit zu urteilen, nicht merklich dissociiert sind; und seine Arbeiten wer-

den einen wertvollen Einfluss ausüben, wenn sie dazu dienen, der Tendenz zu solchen Erweiterungen und Anwendungen der Ionentheorie, denen eine experimentelle Berechtigung fehlt, entgegenzuwirken; so folgt beispielsweise aus der Thatsache, dass ionisierte Substanzen zu augenblicklich verlaufenden Wechselzersetzungen befähigt sind, keineswegs, dass andere Substanzen dazu nicht befähigt sein können, oder daraus, dass die Lösungen aller vollständig dissociierter Kupfersalze blau sind, dass gewisse undissociierte Kupfersalze nicht ebenfalls blaue Farbe besitzen können.

Zum Schluss mögen noch die Beobachtungen des Verf. über die Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol erwähnt werden. Diese Lösung hat keine Wirkung auf die meisten Metalle, wie z. B. Magnesium, Eisen, Kadmium, sogar wenn dieselben in Berührung mit Platin sind; sie wirkt aber mit Leichtigkeit auf reines oder amalgamiertes Zink, wobei die Menge des entwickelten Wasserstoffs und die Stelle, wo die Entwickelung stattfindet, durch die Gegenwart von Platin nicht verändert wird; es findet also, im Gegensatz zum Verhalten der wässerigen Lösung, kein elektrolytischer Effekt statt. Die Benzollösung der Säure hat keine Wirkung auf die trockenen Karbonate des Natriums, Calciums und Baryums, giebt aber unmittelbar einen voluminösen Niederschlag beim Einleiten von trockenem Ammoniak.

A. A. Noyes.

---

120. Dielektrizitätskonstante der Paraffine von Will G. Hormell (Amer. Journ. of Sc. (4) **12**, 433—446. 1901). Die Dielektrizitätskonstanten von Paraffinen von verschiedenen Schmelzpunkten und Dichten wurden mittels der Drudeschen Methode bestimmt; gleichzeitig wurden ihre Brechungsindizes mit dem Abbeschen Refraktometer gemessen. Die Dielektrizitätskonstante nimmt mit steigendem Schmelzpunkt der Paraffine und abnehmender Wellenlänge der strahlung zu; dieselbe Regel gilt für Lichtwellen. Die Causchysche Formel scheint zu keinen untereinander stimmenden Resultaten zu führen, wenn man sie gleichzeitig auf lange elektrische und auf Lichtwellen anwendet.

Die Versuche zeigten ausserdem, dass für Oscillationen, deren Zahl 800000000 pro Sekunde ist, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Wellen längs magnetischer und unmagnetischer Drähte dieselbe ist; die magnetischen Eigenschaften des Eisens können also solchen schnellen Änderungen nicht folgen. Im Gegensatz dazu fand St. John für Oscillationen von 115000000 Umkehrungen pro Sekunde zwischen Eisen und Kupfer einen Unterschied von 1·5—3 %.

H. M. Goodwin.

---

121. Über die Dielektrizitätskonstanten reiner Lösungsmittel von Herman Schlundt (Journ. Phys. Chem. **5**, 503—526. 1901). Diese Abhandlung ist eine Fortsetzung einer früher publizierten über die Dielektrizitätskonstanten der Nitrile. Eine grosse Zahl von Lösungsmitteln, für welche Daten in der Litteratur bis jetzt fehlten, wurden mittels Drudes Methode untersucht und dabei folgende Ergebnisse gewonnen:

1. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten für die untersuchte homologe Reihe der Amine nehmen mit steigendem Molekulargewicht ab.

2. Die Einführung der Cyangruppe bewirkt eine grössere Zunahme im Werte der Dielektrizitätskonstanten als die jedes anderen der untersuchten Radikale.

3. Die Gegenwart der Cyan-, Amido- und Nitrogruppe in einer Verbindung hat im Gegensatz zur Hydroxylgruppe (Drude) keine anomale Absorption zur Folge.

4. Die Nernst-Thomsonsche Regel bewährt sich zwar bei vielen untersuchten Lösungsmitteln, versagt aber bei einer Anzahl von ihnen; und der Verf. legt diesen Ausnahmen so viel Gewicht bei, dass er die Regel für unzulänglich erklärt.

5. Proportionalität zwischen latenter Verdampfungswärme und Dielektrizitätskonstante in homologen Reihen (Obachs Gesetz) besteht annäherungsweise nur in der Reihe der Nitrile. *H. M. Goodwin.*

---

122. Über die Dielektrizitätskonstante verdünnter elektrolytischer Lösungen von A. de Forest Palmer Jr. (Phys. Review **14**, 38—56. 1902). Die Dielektrizitätskonstanten verdünnter Lösungen von Kupfersulfat (bis zur 0·003-normalen Konzentration) und von Chlorkalium wurden für elektrische Schwingungen von der Schwingungszahl 10^6 pro Sekunde durch eine sehr elegante Methode, deren Einzelheiten in der Originalabhandlung nachgesehen werden müssen, bestimmt. Im wesentlichen bestand sie im Vergleich der Ablenkungen zweier ähnlicher Quadrantelektrometer, von denen das eine mit reinem Wasser, das andere mit der Lösung gefüllt waren, und die in paralleler Schaltung mit je einem Punkt der beiden Leitungsdrähte verbunden waren, in denen eine oscillierende Entladung mittels einer passenden Funkenstrecke unterhalten wurde. Die beiden Enden der Funkenstrecke wurden mit den äusseren Belegungen zweier grosser Leidener Flaschen verbunden, deren innere Belegungen sich an zwei lange parallele Drähte, in denen sich die Schwingungen ausbildeten, anschlossen. Das Ergebnis der Untersuchung besteht darin, dass die Werte der Dielektrizitätskonstanten für verdünnte elektrolytische Lösungen und reines Wasser dieselben sind, solange die Leitfähigkeit der ersteren nicht $2{\cdot}5 \times 10^{-4}$ übersteigt. Dies Resultat gilt für Oscillationen, deren Zahl pro Sekunde 10^6 beträgt. *H. M. Goodwin.*

---

123. Messung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen von C. H. Ayres Jr. (Phys. Review **14**, 17—37. 1902). Der innere Widerstand von vier verschiedenen Zellen wurde durch eine Modifikation der Kohlrauschschen Wechselstrommethode gemessen, wobei Kondensatoren hinter den bekannten und unbekannten Widerstand in den beiden Zweigen der Brücke eingeschaltet wurden, derart, dass der Widerstand der Zelle bei offenem und geschlossenem Kreise bestimmt werden konnte. Nach den Ergebnissen der Versuche ist der innere Widerstand von der Stärke des durch die Zelle fliessenden Stromes unabhängig; dies Resultat stimmt mit dem von Haagn überein, weicht aber von dem einiger anderer Forscher ab. Die Theorie der gebrauchten Brückeneinrichtung wird mit grosser Vollständigkeit entwickelt. *H. M. Goodwin.*

---

124. Anorganische Fermente von D. McIntosh (Journ. Phys. Chem. **6**, 15—44. 1902). Nach Bredigs Methode dargestelltes kolloidales Silber zersetzt Wasserstoffsuperoxyd in neutraler oder saurer Lösung, geht aber langsam in Lösung und verliert dieses Vermögen. Bei Gegenwart von Natriumhydroxyd ver-

läuft die Zersetzung des Peroxyds durch kolloidales Silber sehr rasch. Die Geschwindigkeit nimmt zu, wenn die Konzentration der Base steigt, bis dieselbe $^1/_8$-normal geworden ist; darauf nimmt sie wieder ab; beim Steigen der Silberkonzentration nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung viel schneller zu, als eine einfache Proportionalität verlangt. Nach der Konstanz der in verschiedenen Einzelversuchen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zu urteilen, ist die Reaktion eine von der ersten Ordnung; es wurde aber keine Versuchsreihe bei veränderlicher Anfangskonzentration des Peroxyds ausgeführt. Silbersulfat in alkalischer Lösung ruft, wegen der eintretenden Reduktion zu Silber, eine Zersetzung des Peroxyds hervor mit annähernd derselben Geschwindigkeit wie eine entsprechende Menge kolloidalen Silbers. Lösliches Silber, nach Carey Leas Vorschrift hergestellt, wirkt, wegen der gröberen Dimensionen seiner Teilchen, etwas langsamer. Nach Bredigs Methode dargestelltes kolloidales Quecksilber wirkt in alkalischer Lösung genau wie kolloidales Silber.

Die Abhandlung enthält ausserdem eine grosse Zahl von zu keinen Schlüssen verwerteten Daten über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Peroxyds durch Natrium-, Kalium- und Ammoniumhydroxyd, und durch Natriumkarbonat, in Abwesenheit von Kolloiden. *A. A. Noyes.*

---

125. Nitrile als Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen von Louis Kahlenberg (Journ. Phys. Chem. **6**, 45—49. 1902). In einer früheren Arbeit (**40**, 116) gab der Verf. die Verdampfungswärmedaten, die zur Berechnung der molekularen Siedepunktssteigerung im Benzonitril und Acetonitril benötigt sind. Er unterzieht jetzt Werners Molekulargewichtsbestimmungen von Diphenylamin, Merkurijodid, Merkurichlorid und Silbernitrat in Benzonitril einer Neuberechnung und findet, dass die gefundenen Werte in sämtlichen Fällen um ein Drittel bis zur Hälfte grösser als die normalen sind, obwohl die drei Salze gute Leiter sind. Ausserdem stellt er selbst Versuche an über die Molekulargewichte in Acetonitril von Naphtalin (Normalwert 128, gefunden 144), Diphenyl (Normalwert 154, gefunden 167), Diphenylamin (Normalwert 169, gefunden 128) und Silbernitrat (Normalwert 170, gefunden 138). Der für die zuletzt genannte Substanz gefundene Wert stimmt gut mit dem aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Dissociationsgrad; der Verf. glaubt aber, dass seine Resultate im allgemeinen ein schlagender Beweis dafür sind, dass zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit keine solche einfache Beziehung besteht, wie sie aus der Ionentheorie abgeleitet wird. Bis die bedeutenden Abweichungen im Falle der organischen gelösten Substanzen ihre Erklärung gefunden haben, können jedoch diese Resultate mit Recht nicht einmal als Beweis gegen die Anwendbarkeit jener Theorie auf diese speziellen Lösungsmittel angeführt werden. *A. A. Noyes.*

---

126. Über die Strahlung des Urans von H. Becquerel (Compt. rend. **131**, 137—138. 1900). Verf. versetzte aktives Uranylchlorid mit Chlorbarium und fällte dieses alsdann als Sulfat aus. Dabei stellte sich die bemerkenswerte Erscheinung heraus, dass das Uranylchlorid nunmehr weniger radioaktiv ist, als vorher, und dass das gefällte Baryumsulfat in hohem Masse radioaktiv geworden ist. Verf. wiederholte mit ein und demselben Präparat achtzehnmal dieselbe Operation und konnte konstatieren, dass die Radioaktivität des Uranylchlorids bis etwa zur achtmaligen

Operation langsam abnahm, indem sie dann etwa auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes herabging; bei weiterer Wiederholung der Operation blieb sie fast ungeändert, und erst nach der 17. Wiederholung derselben Operation trat wieder eine kaum merkliche Abnahme ein. Die Versuche lassen also nicht mit Sicherheit schliessen, ob dem Uran selbst eine eigene Aktivität zukommt oder nicht. Es ist ferner noch bemerkenswert, dass Aluminium für die Strahlen eines nicht gereinigten Uranpräparates durchlässiger als Glas ist; dagegen ist die Durchlässigkeit für die Strahlen eines auf die eben beschriebene Weise gereinigten Präparates eine umgekehrte. *M. Herschkowitsch.*

---

127. Über die Darstellung und Eigenschaften zweier Borsiliciumverbindungen: SiB_3 und SiB_6 von Henri Moissan und Alfred Stock (Compt. rend. **131**, 139—143. 1900). Ein Gemisch aus 1 Teile Bor und 5 Teilen kryst. Silicium wurde einer sehr hohen Temperatur des elektrischen Ofens (45 × 600 A.) unterworfen; dabei entstand nach weniger als einer Minute eine vollständig zusammengeschmolzene Masse, die nebst geschmolzenem Silicium die beiden genannten Borsiliciumverbindungen enthielt. Beide Verbindungen besitzen eine beträchtliche Härte, sind Leiter der Elektrizität, werden schon bei mässiger Temperatur sehr energisch von Fluor unter Wärme- und Lichtentwickelung angegriffen; die Reaktion mit Chlor, Brom, Jod nimmt der Reihe nach stark ab. Sauerstoff wirkt nur oberflächlich, die Halogenwasserstoffe gar nicht, und heisse konzentrierte Schwefelsäure nur sehr langsam. Beide Stoffe verhalten sich also in mehreren Hinsichten analog, unterscheiden sich aber in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure und Kaliumhydroxyd; SiB_3 wird von geschmolzenem Kaliumhydrat energisch angegriffen, SiB_6 nur sehr langsam; dagegen wird SiB_6 von konzentrierter Salpetersäure sehr energisch und SiB_3 kaum angegriffen. Verff. benutzten dieses Verhalten der Borsiliciumverbindungen zur analytischen Trennung derselben. Die Analysen stimmen recht gut mit den Formeln SiB_3, bezw. SiB_6. SiB_3 besitzt ein spez. Gewicht von 2·52 und erscheint meistens in Form von schwarzen, rhombischen Lamellen, die in sehr dünnen Schichten durchscheinend sind. SiB_6 hat ein spez. Gewicht von 2·47 und erscheint immer in Form von undurchsichtigen Krystallen von unregelmässigem Aussehen. Bei der von den Verff. eingehaltenen Darstellungsmethode entstand das SiB_6 in weit grösseren Mengen (80—90 %) als das SiB_3.

M. Herschkowitsch.

---

128. Über das Krystallisieren des Goldes von A. Ditte (Compt. rend. **131**, 143—149. 1900). Verf. beobachtete, dass metallisches Gold, wenn man es unter einem Gemenge von Schwefeltrioxyd und wasserfreiem Kochsalz bis zum Schmelzen dieses Gemenges, also weit unterhalb der Schmelztemperatur des Goldes erhitzt und die Masse erkalten lässt, energisch angegriffen wird, und dass sich an vielen Stellen des Tiegels und des Deckels Goldpartikelchen in den verschiedensten krystallinischen Formen vorfinden. Nach dem Verf. erklärt sich dieser Vorgang wie folgt: aus dem Salzgemenge entsteht zunächst Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, welches das Gold zum Teil in Goldchlorid überführt, das in der geschmolzenen Masse sich auflöst und mit steigender Temperatur sich wieder zersetzt, während ein geringer Teil des Goldchlorids in die stabilere Form des Natriumgoldchlorids übergeht. An Stelle von Schwefeltrioxyd kann Ferrosulfat oder Natriumbisulfat treten. Verf. meint nun, dass man das natürliche Vorkommen des Goldes an ge-

wissen Orten auf eine analoge Erscheinung zurückführen kann. Für diese seine Meinung sieht Verf. noch darin eine Bestätigung, dass die goldführenden Quarze fast immer Metallsulfide einschliessen, die ebenfalls durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Chlornatrium entstehen können. Ähnlich dem Gold verhält sich das Platin. *M. Herschkowitsch.*

---

129. Über die Löslichkeit des Tricalciumphosphats in Bodenwässern bei Gegenwart von Kohlensäure von Th. Schloesing (Compt. rend. **131**, 149—153. 1900). Verf. fand, dass die gesteigerte Löslichkeit des Tricalciumphosphats in kohlensäurehaltigem Wasser durch die Anwesenheit von Calciumkarbonat fast gänzlich aufgehoben wird. So fand er für ein von ihm extra dargestelltes reines Präparat bei der Bestimmung der Phosphorsäure in einem Liter destillierten Wassers 0·74 mg, in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser 91·9 mg und bei Gegenwart von Calciumkarbonat sank die Zahl auf 1·30 mg P_2O_5. Die Löslichkeit des Tricalciumphosphats ist alsdann eine Funktion des Partialdruckes der Kohlensäure und des in Lösung gegangenen Kalks. *M. Herschkowitsch.*

---

130. Über die Temperatur der maximalen Dichte wässeriger Lösungen von Chlorammonium und von Brom- und Jodlithium von L. C. de Coppet (Compt. rend. **131**, 178. 1900)[1]. Die gewonnenen Resultate seien hier tabellarisch wiedergegeben.

	Molekulare Konzentration m	Temperatur des Dichtemaximums t_m	Erniedrigung gegenüber der Temp. des Dichtemaximums des reinen Wassers von 3·982° D	Molekulare Erniedrigung $\frac{D}{m}$
Chlorammonium	0·1899	2·640	1·342	7·07
	0·5407	0·550	3·927	7·26
Bromlithium	0·2941	1·921	2·061	7·01
	0·4383	0·881	3·101	7·08
Jodlithium	0·1795	2·516	1·466	8·17
	0·4666	0·039	3·943	8·45

M. Herschkowitsch.

---

131. Über die elektrolytische Bestimmung des Wismuts von Dmitry Balachowsky (Compt. rend. **131**, 179—182. 1902). Es gelang dem Verf., die Bedingungen festzustellen, unter denen ein festhaftender, metallischer Niederschlag von Wismut zu erzielen ist; diese sind: 1. eine schwachsaure Lösung: 2. Abwesenheit von grösseren Mengen von Chlor, Brom und Jod; 3. geringe Stromdichte, die nicht über 0·06 Ampère auf 100 qcm hinausgeht, und 4. rauhe Elektroden. Für sehr zweckmässig erwies sich eine schwefel-, bezw. salpetersaure Lösung, die etwa 3—5 g Salz und etwa 30—40 ccm Salpetersäure im Liter enthielt. Auf jeden ccm Salpetersäure wird etwa 1 g Harnstoff hinzugesetzt und die Temperatur des Bades auf 60° erhöht. Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Niederschlag etwas bräunlich, die Farbe verschwindet aber bei leichtem Erwärmen. Bei einer zu

[1]) Siehe diese Zeitschr. **37**, 751 (1901).

hohen Stromdichte (0·7 Ampère bei 100 qcm) enthält der Niederschlag etwas Oxyd. An Stelle des Harnstoffs verwendete Verf. auch Form-, bezw. Acetaldehyd. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt ungefähr ±0·5%, wie aus einer grossen Reihe von Versuchen zu sehen ist. *M. Herschkowitsch.*

---

132. **Über die Amalgame von Natrium und Kalium** von Guntz und Férée (Compt. rend. **131**, 182—184. 1900). Lässt man ein bei 200° gesättigtes Natriumamalgam langsam abkühlen und verfolgt den Gang der Temperatur, so findet man, dass die Temperatur bei 140° einige Zeit konstant bleibt. Es scheiden sich hierbei Krystalle in Form prismatischer Nadeln aus, deren Zusammensetzung der Formel Hg_5Na entspricht. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle scheiden sich bei weiterem Abkühlen bei etwa 96° wiederum Krystalle ab, deren Zusammensetzung (1·88—1·91 % Na) der Formel Hg_6Na entspricht. Unterwirft man die Krystalle Hg_5Na oder Hg_6Na einem Drucke von 200—1200 Atmosphären, so zerfallen sie in eine mit Natrium gesättigte Quecksilberlösung von 0·57 % Na und einen Rest von der Zusammensetzung Hg_4Na. Aus der Lösung scheiden sich bei —19° von neuem Krystalle von der Zusammensetzung Hg_8Na. Diese Krystalle schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Krystallen der Formel Hg_6Na.

Aus einer Kaliumquecksilberlösung erhielten Verff. bei —19° ein krystallinisches Amalgam von der Zusammensetzung $Hg_{18}K$, das bei gewöhnlicher Temperatur schmilzt unter Abscheidung von Krystallen der Zusammensetzung $Hg_{12}K$. Auch ein drittes Amalgam von konstanter Zusammensetzung $Hg_{10}K$ wollen die Verff. gefunden haben. (Vergleiche hierzu E. Maey, Diese Zeitschr. **29**, 119. 1899 und W. Kerp und W. Böttger l. c. **38**, 758. 1901.) *M. Herschkowitsch.*

---

133. **Über die Reduktion des Anhydrids der Wolframsäure mit Zink; Darstellung von reinem Wolfram** von M. Delépine (Compt. rend. **131**, 184—187. 1900). Das Verfahren, das sich zur Herstellung von metallischem Wolfram im Grossen sehr gut eignet, besteht darin, dass ein Gemenge aus 1 Teil Wolframtrioxyd, oder seiner ammoniakalischen Verbindung, und 1½ Teilen Zinkoxyd so lange erhitzt wird, bis alles überschüssige Zink abdestilliert worden ist. Der Rest, eine schwarze, brüchige Masse, besteht aus metallischem Wolfram, Zinkoxyd und einer geringen Menge des nicht, bezw. nur zum Teil reduzierten Wolframtrioxyds. Das Zinkoxyd wird durch Behandeln mit Salzsäure entfernt, der Rest sorgfältig gewaschen und mit Natronlauge einige Minuten gekocht, wodurch alles Trioxyd in Lösung geht. Man erhält auf diese Weise reines Wolfram mit einem Gehalte von 99·5—100 %. Das Präparat erscheint in Form eines grauen (selten krystallinischen) Pulvers, welches durch Drücken oder Reiben metallischen Glanz annimmt, an der Luft leicht verbrennt und überhaupt sehr energisch reagiert. Die Dichte beträgt 18·61—18·67. Aus einer Reihe von Versuchen mit dem Metall sind folgende thermochemische Zahlen ermittelt worden:

$W + 3O = WO_3$ +1964·4 Kal. (bei konst. Volum) und +1973·0 Kal. bei konst. Druck
$WO_2 + O = WO_3$ „ „ „ „ „ 649·0 „ „ „
$W + 2O = WO_2$ „ „ „ „ „ 1324·0 „ „ „

Verf. stellt noch fest, dass Wolframtrioxyd auch durch Wasserstoff bei Rotglut innerhalb 1—2 Stunden vollständig reduziert wird. *M. Herschkowitsch.*

134. Über die Wirkung des reduzierten Nickels auf Acetylen von P. Sabatier und S. B. Senderens (Compt. rend. **131**, 187—190. 1900). Durch Wasserstoff reduziertes und in demselben abgekühltes Nickel reagiert mit Acetylen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wird aber bei der Verwendung des Nickels dafür Sorge getragen, dass letzteres keinen okkludierten Wasserstoff enthält, so tritt eine merkliche Reaktion mit Acetylen erst bei 180° und darüber ein. Beim Erwärmen über 180° verläuft die Reaktion nach drei Richtungen: zunächst findet eine örtliche Zersetzung des Acetylens an den Berührungsstellen mit dem Nickel infolge der durch die Reaktion entwickelten Wärme statt. Das Nickel erleidet durch die Verbindung mit Kohlenstoff fast eine Verdoppelung des Volums. Zweitens findet eine teilweise Hydrogenation des Acetylens infolge des freiwerdenden Wasserstoffs, und drittens die Kondensation des Acetylens zu Benzol und Bildung von Äthylen unter dem nur katalytischen Einfluss des Nickels statt. Je nach den Verhältnissen verläuft vorwiegend bald die eine, bald die andere Reaktion, und infolgedessen sind auch die Reaktionsprodukte verschieden.

M. Herschkowitsch.

---

135. Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde von H. C. H. Carpenter (Journ. Chem. Soc. **81**, 1—14. 1902). Verf. hat die Bildung von Dithionsäure bei der Oxydation von schwefliger Säure mittels der Oxyde, bezw. der Hydroxyde von Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel untersucht und findet, dass die Menge der gebildeten Dithionsäure mit dem Werte der Reaktionswärme bei der Reduktion der betreffenden Oxyde ziemlich parallel verläuft.

Alex. Findlay.

---

136. Die Synthese von Alkyltrikarballylsäuren von William A. Bone und H. G. Sprankling (Journ. Chem. Soc. **81**, 29—50. 1902). Gelegentlich einer Arbeit über die Synthese der Trikarballylsäuren haben Verff. folgende Werte des Brechungskoëffizienten, der Dichte und der Affinitätskonstanten erhalten; letztere zur Entscheidung von Konstitutionsfragen herangezogen.

	μ_{Na}	$d_{4^0}^{0^0}$
α-methylcyanotrikarballylsaures Äthyl	1·4461	1·1329
αγ-dimethylcyanotrikarballylsaures Äthyl	1·4484	1·1215
αα-dimethylcyanotrikarballylsaures Äthyl	1·4503	1·1353
αγ-diisopropyltrikarballylsaures Äthyl	1·4595	1·075

		$K (t = 25^0)$	
Trikarballylsäure		0·022	
α-Methylester		0·0075	
β-Methylester		0·00925	
α-Methyltrikarballylsäure (*trans*-Säure)		0·0322	
„ (*cis*-Säure)		0·0480	
Monomethylester der *cis*-Säure (je nach der Darstellungsmethode)	0·00893	0·00857	0·00888
αγ-Dimethyltrikarballylsäure (Schmelzp. 206—207°)		0·0445	
„ (Schmelzp. 174°)		0·0545	
„ (Schmelzp. 143°)		0·0572	
αα-Dimethyltrikarballylsäure		0·0318	

	$K (t = 25^\circ)$
Monomethylester (durch Esterifizierung der Säure erhalten)	0·0180
„ (durch partielle Verseifung der Trimethylester erhalten	0·00865
$\alpha\gamma$-Diisopropyltrikarballylsäure (Schmelzp. 175°)	0·193
„ (Schmelzp. 156°)	0·1625

Ein Vergleich der betreffenden Zahlen zeigt, dass die Einführung zweier Isopropylradikale den Wert der Affinitätskonstanten erhöht, doch ist der Unterschied zwischen den Konstanten der so erhaltenen Isomeren lange nicht so gross als zwischen denjenigen der *cis*- und *trans-s*-Diisopropylbernsteinsäuren.

Alex. Findlay.

---

137. Magnetische Drehung einiger polyhydrischer Alkohole, Hexosen und Saccharobiosen von W. H. Perkin sen. (Journ. Chem. Soc. 81, 177—191. 1902). Vorliegende Mitteilung enthält folgende Bestimmungen der mol. magnetischen Rotation:

Erythrit	5·230	Galaktose	6·887
Mannit	7·351	Saccharse	12·586
Glukose	6·723	Maltose	12·690
Fruktose	6·729	Laktose	12·714

Aus obigen und früheren Messungen der magnetischen Drehung der Alkohole $H_2(CH.OH)_n$ geht hervor, dass der Einfluss successiver Hydroxylgruppen auf die magnetische Rotation mit der Zahl der bereits vorhandenen OH-Gruppen, bis zu $n = 7$, abnimmt, wo er dann fast Null wird. Die Konstitution der Hexosen und Saccharobiosen wird im Lichte obiger Zahlen diskutiert, und Verf. glaubt, den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Phänomen der Birotation bei Glukose und Fruktose auf eine Änderung der Konstitution, nicht auf einen Hydratationsvorgang, zurückzuführen ist.

Alex. Findlay.

---

138. Die Radioaktivität der Thoriumverbindungen. I. Teil: Eine Untersuchung der radioaktiven Emanation von E. Rutherford und Frederick Soddy (Journ. Chem. Soc. 81, 321—350. 1902). Im vorliegenden, zur Kenntnis der Radioaktivität sehr wichtigen Beitrag suchen die Verff. folgende Fragen zu beantworten: 1. Lässt sich der Thorerde, wenn deren Emanationsfähigkeit durch Glühen grösstenteils zerstört worden ist, jene Eigenschaft durch chemische Behandlung wieder erteilen? 2. Ist die Emanationsfähigkeit als eine spezifische Eigenschaft des Thoriums zu betrachten, oder ist sie auf die Gegenwart eines fremden Stoffes zurückzuführen? 3. Hat die radioaktive Emanation selbst, bezüglich ihrer chemischen Natur, Ähnlichkeit mit irgend einer bekannten Substanz?

Die Antwort auf die erste Frage lautet bejahend. Durch Auflösung und Fällung gewinnt die ausgeglühte Thorerde vollständig wieder ihre ursprüngliche Emanationsfähigkeit. Was die zweite Frage anbelangt, so haben die Verff. durch eine Reihe von Versuchen ausser Zweifel gestellt, dass es gewiss eine an Radioaktivität viel reichere Substanz als das Thorium giebt, die sich auch vom letzteren trennen lässt, und dass deren Abscheidung von einer gleichzeitigen Verminderung der Aktivität der Hauptmenge der Thoriumverbindung begleitet ist. Die Verff. haben

sich die Aufgabe gestellt, radioinaktive und emanationsunfähige Thorerde darzustellen, welche den endgültigen Beweis dafür liefern würde, dass jene Eigenschaften keine spezifischen Eigenschaften des Thoriums sind. Um eine Antwort auf die dritte Frage zu finden, haben die Verff. die Emanation der Einwirkung rotglühenden Bleichromats, weissglühenden Platins und Platinschwarzes, rotglühenden Magnesiums, Zinkstaubes und Palladiumschwarzes ausgesetzt, ohne aber die Emanation zerstören zu können. Daraus schliessen die Verff., dass die Emanation sich in ihren Eigenschaften den Elementen der Argongruppe anschliesst.

Es soll nur noch erwähnt werden, dass eine elektrische Methode die auf der Fähigkeit der Strahlen, ein Gas zu ionisieren, beruht, zur Messung der Emanationsfähigkeit angewandt wurde. *Alex. Findlay.*

---

139. Magnetische Drehung von Ringverbindungen: Kampher, Limonen, Karven, Pinen und einige ihrer Derivate von W. H. Perkin sen. (Journ. Chem. Soc. 81, 292—318. 1902). Aus dem Vergleich der magnetischen Rotation von Ringverbindungen mit der von gesättigten aliphatischen Verbindungen, ergeben sich folgende Zahlen für den Einfluss der Ringbildung auf den Wert der magnetischen Drehung: bei den Kohlenwasserstoffen: —0·982; bei den monochlorsubstituierten Verbindungen, Ketonen, Säuren und Estern: —0·600; bei den disubstituierten Derivaten cyklischer, chlorenthaltender Kohlenwasserstoffe: —0·500. Aus den Werten der magnetischen Rotation von Kampher und Kamphen findet man für den Einfluss der Doppelring-, bez. Brückenringbildung die Werte —1·290, resp. —1·331. Verf. teilt folgende Werte der mol. magnetischen Drehung und der mol. Refraktion mit:

	Magnetische Rotation	Molekularrefraktion α	β	γ	Dispersion $H_\gamma - H_\alpha$
Menthol	10·486				
Borneol	9·807	75·791	77·175	77·913	2·122
Kampher	9·265	74·354	75·690	76·517	2·163
α-Chlorokampher	10·846	86·620	84·183	85·046	2·426
α-Bromokampher	12·761	88·083	89·870	90·919	2·836
$\alpha\alpha$-Dibromokampher	15·994	101·944	104·131	105·564	3·620
$\alpha\beta$-Dibromokampher	15·902	101·572	103·633	104·988	3·416
$\alpha\beta$-Dibromo-α-chlorokampher	17·303	110·391	112·851	114·276	3·885
Kamphylamin	11·770				
α-Nitrokampher	9·432	84·205	85·955	86·991	2·786
ψ-Nitrokampher	10·469				
Anhydro-ψ-nitrokampher	19·712				
Kamphoryloxim	10·375	85·017	86·845	87·912	2·895
$\alpha\alpha'$-Chloronitrokampher	10·822	92·298	94·167	95·280	2·982
$\alpha\alpha'$-Bromonitrokampher	12·720	97·572	99·711	100·982	3·410
l-Limonen	11·162				
d-Limonen (Karven)	11·246				
Pinen	10·294				
Bornylchlorid	11·058				
Dipentendihydrochlorid	13·111				
Kamphen	10·136				

Alex. Findlay.

---

140. Tellursäure und Allotellursäure. Studien über die Löslichkeit der Salze III. von F. Mylius (Ber. **34**, 2208—2220. 1901). Durch die Herstellung von Alkalitelluraten, und zwar von $Na_4TeO_5 . 8 H_2O$ und $Li_4TeO_5 . H_2O$ (das ententsprechende Kaliumsalz konnte nicht isoliert werden) hat der Verf. zunächst die frühere Beobachtung bestätigt, dass Tellursäure sich wie eine höherbasische Säure verhält. Ein dem bekannten Silbersalze Ag_6TeO_6 entsprechendes Alkalisalz hat Verf. nicht erhalten. Damit im Einklange wird auch schon das Tetranatriumtellurat durch Wasser unter Abscheidung des Dinatriumtellurats zersetzt. Mit Bezug auf das Dinatriumtellurat wurde festgestellt, dass sich unter geeigneten Bedingungen auch ein Tetrahydrat erhalten lässt, das bei 18 und 50° leichter löslich ist als das Dihydrat.

Des weiteren teilt der Verf. die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen mit dem Hexa- und Dihydrat der Tellursäure mit, die erkennen lassen, dass das erstere bis gegen 10° und das Dihydrat bis zu 110° beständig ist. Ausser den weissen und schnell löslichen Hexa- und Dihydrat und der weissen, langsam löslichen Säure H_2TeO_4 giebt es noch langsam lösliche Zwischenstufen. Aus einem auf 60—80° erhitzten Gemisch einer konzentrierten Lösung von Tellursäure mit Schwefelsäure bilden sich amorphe, nicht einheitlich zusammengesetzte Abscheidungen, die nur äusserst langsam in Lösung gehen, aber dennoch stark hygroskopisch sind. Durch rasches Eindampfen einer Lösung von Tellursäure entsteht dagegen eine Säure von glasiger Beschaffenheit, die sich leicht und rasch in Wasser löst.

Das Dihydrat erfährt beim Erhitzen eine Umwandlung. Es bildet sich zum Beispiel beim Schmelzen in geschlossenen Gefässen ein dünner Sirup, der nach Erkalten eine klebrige, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Masse vorstellt. Dieselbe Modifikation, die der Verf. Allotellursäure nennt, bildet sich auch zunächst bei der Auflösung der langsam löslichen (wasserfreien) Modifikationen. Die Allotellursäure unterscheidet sich von der Tellursäure durch die Eigenschaft, Eiweisslösungen zu fällen. Sie ist ferner eine stärkere Säure. Speziell durch Leitfähigkeitsmessungen lässt sich der Übergang in die viel schlechter leitende Tellursäure verfolgen. Nach den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen kommt der Tellursäure das normale, der Allotellursäure ein höheres Normalgewicht zu. Der Verf. vermutet, dass die beiden allotropen Formen in demselben Verhältnis zu einander stehen, wie Phosphor- und Metaphosphorsäure, wobei dieser die Allotellursäure entspricht. Die letztere hat den Charakter einer kolloidalen Substanz. *W. Böttger.*

---

141. Die Reindarstellung des Antimonwasserstoffs von Alfred Stock und Walther Doht (Ber. **34**, 2339—2344. 1901). Antimonwasserstoff, der durch Übergiessen einer Antimonzinklegierung mit konzentrierter Weinsäurelösung und mit verdünnter Salzsäure entwickelt wird, kann durch Leiten durch flüssige Luft zu einem festen weissen Ring kondensiert werden. Bei Erhöhung der Temperatur schmilzt der Antimonwasserstoff zu einer farblosen Flüssigkeit. Das reine Gas ist bei weitem nicht so zersetzlich, als gewöhnlich angenommen wird, dagegen wird die Beständigkeit durch Luft, resp. durch lufthaltiges Wasser sehr vermindert, resp. die Geschwindigkeit der Zersetzung stark vergrössert. Die Zusammensetzung wurde sowohl durch Messung der Volumvermehrung beim Erwärmen, wie durch Bestimmung des Antimons zu SbH_3 ermittelt. In Übereinstimmung damit

ergab sich die Dichte auf Wasserstoff, resp. Luft bezogen in zwei Versuchen zu 61·83 und 61·65, resp. 4·303 und 4·291. *W. Böttger.*

---

142. Über eine synthetische Bildung von Ammoniak von E. Baur (Ber. **34**, 2385—2391. 1901). Die bei der Elektrolyse einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumnitrat erhaltenen Gase sind in Berührung mit dem Elektrolyten elektromotorisch wirksam. Die Mitteilungen des Verf. beziehen sich auf Beobachtungen über die elektromotorische Kraft dieser Kette; bei —10° ist der Wert 0·590 Volt. Ferner wurde gezeigt, dass die beiden die Elektroden umgebenden Gase bei der Bethätigung der Kette in dem (unter der Annahme, dass der chemische Vorgang in der Bildung von Ammoniak besteht) erwarteten Volumverhältnisse verschwinden. Das Verhalten bei dem Versuche, die Zersetzungsspannung zu ermitteln, interpretiert der Verf. in dem gleichen Sinne. Der berechnete Wert der elektromotorischen Kraft ergiebt sich bei —10·5° zu 0·574 Volt. Der Temperaturkoëffizient ist 0·00125. Ketten mit 25°/₀ Ammoniaklösung an Stelle von Diversscher Flüssigkeit ergaben schwankende Werte.

Die Versuche, Ammoniak synthetisch unter Benutzung von Platin oder Chromnitrid als Katalysatoren zu gewinnen, verliefen ergebnislos. *W. Böttger.*

---

143. Über den Einfluss von Molybdänsäure und Molybdaten auf die spezifische Drehung von Malaten von Herrm. Itzig (Ber. **34**, 2391—2401. 1901). Die Untersuchung ist im Anschluss an die Untersuchung von Rosenheim und Itzig (**32**, 372) ausgeführt worden. Der Verf. erhielt drei Reihen von Salzen: 1. Molybdänbimalate, durch Sättigen von sauren Malaten mit Molybdänsäure, von der allgemeinen Formel: $MoO_2[CO_2 . CH_2 . CH(OH) . CO_2R]_2$, linksdrehend; 2. Molybdänmalate, durch Kochen von neutralen Malaten mit Molybdänsäure (ein Mol Säure auf ein Mol Salz) erhalten, von der allgemeinen Formel: $CO_2R . CH_2 . CH(OH) . CO_2MoO_2OR$, rechtsdrehend; 3. Dimolybdänmalate, durch Sättigen von Malaten mit Molybdänsäure erhalten, von der allgemeinen Formel: $CO_2MoO_2OK . CH_2 . CH(OH) . CO_2MoO_2OR$, sehr stark rechtsdrehend. Die spezifischen Drehvermögen der entsprechenden Natriumsalze betragen bei 17°: —87·2°, + 136° und + 793°. Werden zu einer Lösung von Äpfelsäure wachsende Beträge von Molybdänsäure gegeben, so findet zunächst Erhöhung der Linksdrehung, und bei grösseren Zusätzen ein Zeichenwechsel unter Übergang in eine sehr stark rechtsdrehende Lösung statt. Bei Zusatz einer Lösung von Molybdänsäure zu einer Lösung von Ammoniumhydromalat findet unter Bildung eines der unter 1 genannten Salze zunächst Vermehrung der Linksdrehung, darauf Bildung eines stark rechtsdrehenden Salzes statt. Die weiteren Feststellungen beziehen sich auf den Einfluss von neutralem Natriummolybdat und von Natriumparamolybdat auf Ammoniumhydromalatlösung, ferner von Natriummolybdat und Natriumparamolybdat auf Natriummalatlösung. Es zeigt sich, dass die Veränderung des Drehvermögens in neutralen Lösungen am schwächsten ist, etwas erheblicher in der Lösung des Ammoniumhydromalats; eine wesentlich grössere Veränderung bewirkte das Paramolybdat. Es wäre nicht ohne Interesse, die vorliegenden Verhältnisse durch Messung auch anderer Eigenschaften weiter aufzuklären, da bei den Tartraten früher eine entsprechende Wirkung beobachtet worden ist. *W. Böttger.*

---

144. Über jodwasserstoffsaures Hydroxylamin von R. Wolffenstein und F. Groll (Ber. **34**, 2417—2419. 1901). Durch Eindampfen unter geeigneten Vorsichtsmassregeln eines Gemisches äquivalenter Mengen von Hydroxylamin und Jodwasserstoff wurde das Salz in farblosen, meist jedoch gelblich gefärbten Nadeln erhalten, die sehr hygroskopisch sind und sich bei 83—84° explosionsartig zersetzen. — Die Verff. erwähnen ferner einen Unfall bei der Destillation von Hydroxylamin, der die Aufwendung grösserer Vorsicht und von wirksameren Schutzmitteln als notwendig erscheinen lässt, als sie dafür gebräuchlich sind. *W. Böttger.*

---

145. Ergebnis der Versuche über den Stoff- und Energiewechsel im menschlichen Körper von W. O. Atwater und F. G. Benedict unter Mitwirkung von A. P. Bryant, A. W. Smith und J. F. Snell (13. ann. rep. of the Storrs agricult. exper. station 1900, S. 96—129. 1901). In Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungen teilt der Leiter dieser grossen Unternehmung, W. O. Atwater, das Schlussergebnis der bisherigen Versuche mit, aus denen hervorgeht, dass insbesondere das Gesetz von der Erhaltung der Energie auch für die mannigfaltigen Vorgänge gültig bleibt, die sich im menschlichen Körper vollziehen. Die nachstehende Tabelle giebt die Mittelwerte für die aufgenommene und ausgegebene Energie in *G*-Kalorien für einen Tag:

	Einnahme	Ausgabe
7 Versuche in 25 Tagen	2268	2259
11 „ „ 37 „	2234	2230
6 „ „ 20 „	3674	3656

Die letzte Versuchsreihe umfasst Arbeitsleistungen während des Versuches. Die beiden Reihen stimmen sehr nahe überein, doch ist bemerkenswert, dass alle Ausgabeposten (die entwickelte Wärme) um ein Geringes kleiner ausfallen, als die Einnahmen waren.

Die Arbeit umfasst die Untersuchung einer Reihe weiterer Probleme, deren Bearbeitung teilweise bereits beendet ist. Die ausführliche Mitteilung wird von der Agrikulturabteilung der Regierung der Vereinigten Staaten veröffentlicht werden.

W. O.

Bücherschau.

Vorlesungen über technische Mechanik von A. Föppl. Vierter Band: **Dynamik.** Zweite Auflage. XV + 506 S. Leipzig, B. G. Teubner 1901. Preis M. 12.—.

Vor kurzer Zeit (**36**, 249) ist den Lesern über das wertvolle Werk Bericht erstattet worden, dessen vierter Band in zweiter Auflage nach verhältnismässig sehr kurzer Frist erschienen ist. Es ist dies eine erfreuliche Bestätigung des günstigen Urteils, welches damals dem Buche mitgegeben werden konnte, und die Leser der Zeitschrift seien nochmals aufmerksam gemacht, dass diese in steter Beziehung auf die technischen Bedürfnisse entstandene und durchgeführte Mechanik in besonderem Masse geeignet ist, dem Studierenden konkrete und anwendbare Handhabung der Begriffe und Formeln in dem wichtigen Gebiete zu ermöglichen.

W. O.

Chemisch-analytisches Praktikum behufs Einführung in die qualitative Analyse von K. A. Henniger. VIII + 127 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1902. Preis M. 1.50.

Die Reaktion, welche diese Anleitung zu chemischen Reaktionen (die von den Schülern des Realgymnasiums ausgeführt werden sollen), bei dem Berichterstatter hervorgerufen hat, ist ein erhebliches Kopfschütteln gewesen. Denn der erste Versuch, den der chemiche Adept ausführen soll, wird wie folgt beschrieben: „Man streue in eine Kochflasche von etwa einem halben Liter Inhalt, die mit frischem Chlorgas *Cl* gefüllt ist, eine Messerspitze fein gepulvertes Antimon *Sb*." Und der zweite: „Ist Chlorgas nicht zur Hand, so giesse man einige Tropfen Brom *Br* in ein kleines Kölbchen, erwärme dasselbe etwas und lasse dann ein erwärmtes Blättchen Zinn (Stanniol) so hineinfallen."

Der Berichterstatter hat sich in seiner mehr als zwanzigjährigen Lehrthätigkeit allerdings daran gewöhnt, seinen Schülern viel zuzutrauen; so weit aber geht doch seine Kühnheit nicht, den Anfänger zunächst mit Chlor und Brom experimentieren zu lassen. Hoffen wir im Interesse der Gesundheit unserer heranwachsenden Jugend, dass dieses System des praktischen Unterrichts nur auf dem Papier steht und dort bleiben wird. Konzentrierte Natronlauge nach Versuch 10, S. 3 mit Flusssäure neutralisieren zu lassen, grenzt an vorsätzliche Körperverletzung.

So verwegen der Verfasser in dieser Richtung ist, so rückständig ist er in wissenschaftlicher Beziehung. *W. O.*

Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrommotoren von S. P. Thompson. Zweite Auflage. Übersetzt von K. Strecker und F. Vesper. Heft 1. Halle a. S., W. Knapp 1902. Preis M. 2.—.

Von dem wohlbekannten Werke erscheint die zweite Auflage in deutscher Sprache nach der vor kurzem ausgegebenen zweiten englischen, so dass die Berücksichtigung der jüngsten Forschungen gesichert ist. *W. O.*

Eine mechanische Theorie der Reibung in kontinuirlichen Massensystemen von A. Korn. 219 S. Berlin, F. Dümmler 1901. Preis M. 6.—.

Der Verfasser hat in einem früheren Buche im Anschlusse an die bekannten Forschungen von Bjerknes eine allgemeine Theorie der Gravitation und der elektrischen Kräfte mittels der Annahme zu entwickeln gesucht, dass kompressible Teilchen in einen inkompressiblen Raum eingelagert sind, auf dessen Oberfläche ein periodisch wechselnder Druck wirkt. Hierdurch wurde die für die Wirkung erforderliche Isochronie der Schwingung der Teilchen formal hervorgebracht. In dem vorliegenden Werke wird nun als Ursache oder Ersatz jenes periodischen Oberflächendruckes die Eigenschwingung des ganzen Gebildes in Anspruch genommen, welche eine mechanische „Theorie" der Gravitation ergiebt. Die Berücksichtigung der ersten Oberschwingung führt zu einer Theorie der Reibung, deren Entwickelung der vorliegende Band gewidmet ist. *W. O.*

Chemische Dynamik der Bromsubstitution.

Von

Ludwik Bruner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Auszug aus zwei der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Krakau am 7. Januar 1901 und 4. März 1902 vorgelegten Abhandlungen).

Inhalt:

Einleitung.

Trotz des bedeutenden Umfanges, den die Litteratur über chemische Kinetik bereits gewonnen hat, sind es nur recht wenige in der chemischen Praxis wichtigen Reaktionen, die kinetisch untersucht worden sind[1]), indem in der Mehrzahl früherer Arbeiten auf diesem Gebiete der Hauptzweck mehr in der Bestätigung der fundamentalen kinetischen Gleichungen, als in der Anwendung derselben auf verwickeltere Probleme gelegen war. Ich übernahm deshalb eine kinetische Untersuchung über den Bromierungsvorgang, wozu mich folgende Überlegungen gezogen haben: 1. Es sind nur sehr wenige Reaktionen höherer (dritter) Ordnung bekannt; bei solchen Reaktionen ist eine sehr ausgeprägte Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung zu erwarten. Nun sind, wie bekannt, verdünnte benzolische Bromlösungen fast unbegrenzt haltbar, während konzentrierte Lösungen sofort in Umsetzung geraten und HBr entwickeln. Dieses Verhalten liesse auf eine Reaktion höherer Ordnung schliessen, während die übliche Formulierung $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ in verdünnter Lösung eine monomolekulare Reaktion ergeben müsste. Es war also hier ein nicht uninteressanter Widerspruch zu erklären. 2. Bei der Ausführung der Bromsubstitution wird in aus-

[1]) Es sind insbesondere die Untersuchungen von L. Meyer, Hantzsch, H. Goldschmidt und ihren Schülern, die zur Kenntnis der wichtigsten organischen Reaktionen beigetragen haben.

gedehntestem Masse von den Katalysatoren (den „Überträgern") Gebrauch gemacht. Über die Wirkungsweise dieser Katalysatoren sind nur qualitative Angaben vorhanden[1]). Solche Angaben quantitativer Art über ihre Wirksamkeit, verschiedenen organischen Hauptstoffen (Benzol, Brombenzol, Nitrobenzol) gegenüber, zu erhalten, war die nächste Absicht. 3. Bei der Bromsubstitution treten keine Nebenreaktionen auf, und auch Folgereaktionen (Substitution mehrerer Bromatome) können in verdünnter Lösung stark herabgedrückt werden. Die zahlenmässige Bewertung der Versuchsergebnisse war darnach nicht zu verwickelt oder gar aussichtslos zu erwarten.

Versuchsmethode.

Nach vergeblichen Versuchen, die Bromierung in Glasgefässen mit eingeschliffenen Stöpseln verlaufen zu lassen und sämtliche zur Analyse bestimmten Proben von einem einzigen Reaktionsgemische zu entnehmen, bin ich bei der einfachsten Versuchsanordnung stehen geblieben. Das in Glaskügelchen abgewogene Brom (ca. 1—2 g) wurde in grosse Probierröhren gebracht und mit der berechneten und volumetrisch abgemessenen Menge organischer Stoffe, eventuell organischer Lösungen versetzt. Die zugeschmolzenen Probierröhren, in deren Innerem die Bromkügelchen durch Stossen zersprengt worden sind, wurden in einen Ostwaldschen Thermostat, dessen Temperatur gleich 25° (Normalthermometer) war, gebracht. Nach passenden Zeitintervallen ist der Inhalt der Probierröhren analysiert worden in der Weise, dass die Probierröhren vorsichtig von der Flamme aufgeblasen und in konzentrierte KJ-Lösung entleert worden sind. Das ausgeschiedene Jod ist mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ versetzt und mit $^1/_{10}$-norm. Jod rücktitriert worden. Der Bromverlust ist als ein Mass für das Fortschreiten der Reaktion angesehen worden.

Das von Kahlbaum bezogene Brom, das nur Spuren von Cl und nicht flüchtigen Rückstand enthielt, wurde nach Stas[2]) in konzentrierter KBr-Lösung gelöst und überdestilliert. Nach dem Trocknen mit P_2O_5 und BaO wurde es noch dreimal in Kältemischungen umkrystallisiert. In diesem Präparate konnte kein Chlor und auch kein Rückstand mehr nachgewiesen werden. Die peinliche Reinigung des Broms ist jedoch nicht unbedingt nötig, denn die Versuche, die mit Kahlbaumschem einmal umkrystallisierten Brom ausgeführt worden sind, gaben keine abweichenden Resultate.

Die organischen Stoffe sind mit $CaCl_2$ getrocknet und zweimal überdestilliert worden und nur die mittleren Fraktionen verwendet.

---

[1]) Siehe weiter unten. [2]) Bender, Chemische Präparantenkunde 1, 105.

I. Reaktionsordnung und Reaktionsgleichung der Bromsubstitution bei Jodgegenwart.

Versuchsresultate.

In sämtlichen untenstehenden Tabellen bedeuten:

t die Zeit in Tagen,

a die abgewogene Brommenge in Grammen,

x die in die Reaktion eingetretene Brommenge in Grammen,

$x\,\%$ in Prozenten ausgedrückt,

K_1 den Geschwindigkeitskoëffizienten nach der monomolekularen Gleichung $K = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$, multipliziert mit dem Modulus der dekadischen Logarithmen, also $K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$,

K_2 den Geschwindigkeitskoëffizienten nach der bimolekularen Gleichung für äquivalente Stoffmengen $K_1 = \frac{1}{t} \frac{x}{(A-x)A}$.

A ist überall gleich 1 gesetzt worden. Die angewandte Jodmenge ist in allen Tabellen verzeichnet. Bei der Berechnung der Resultate ist sie natürlicherweise in Abzug gebracht worden.

Einfluss der Bromkonzentration. Ohne Gegenwart von Jod lässt sich die Bromierung bei den Verdünnungen, die hier in Betracht kommen, wegen des allzu langsamen Verlaufes überhaupt nicht studieren. Die Anwesenheit eines Katalysators, dessen Konzentration während der Reaktion unveränderlich ist, kann jedoch, wie bekannt, auf den Typus der Reaktion keinen Einfluss haben [1]).

Tabelle 1.

Katalysator: Jod, pro 1 g Br. — 0·300 g J. = 30 % Jod.

A. $Br_2 + 10\,C_6H_6$ pro 1 g Br — 5·52 ccm C_6H_6.

t	a	x g	$x\,\%$	K_1	K_2
1/12	1·121	0·503	44·9	3·3	9·75
1/8	1·282	0·684	53·4	2·7	9·20
1/6	1·101	0·666	60·5	2·4	9·06
1/4	1·181	0·840	71·1	2·1	9·69
					9·42
3/4	1·018	0·819	80·45		[5·47]
1	1·870	1·526	81·6		
2	0·945	0·795	84·1		
23/8	0·868	0·732	84·3		
7	2·186	1·880	86·0		[0·88]

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 262.

t	a	x g	x%	K_1	K_2
	B. $Br_2 + 15 C_6H_6$ pro 1 g Br — 8·28 ccm C_6H_6.				
1/4	0·990	0·384	38·8	0·856	2·54
3/8	0·788	0·389	49·5	0·792	2·61
5/8	0·960	0·601	62·6	0·673	2·68
3/4	0·756	0·507	67·1	0·643	2·72
1	1·735	1·287	74·2	0·587	2·85
					2·68
25/12	0·615	0·500	81·3		[2·09]
3	1·856	1·525	82·16		[1·5]
	C. $Br_2 + 20 C_6H_6$ pro 1 g Br — 11·04 ccm C_6H_6.				
3/4	1·099	0·489	44·45	0·341	1·07
1	1·201	0·624	51·9	0·318	1·08
2	1·004	0·725	72·2	0·278	1·29
19/6	1·289	0·990	76·7	0·200	1·04
4	0·821	0·657	80·0	0·152	1·00
					1·09
5	1·036	0·841	81·27		[0·87]
6	1·152	0·940	81·6		
10	1·181	0·979	82·9		
32	1·626	1·386	85·3		
	D. $Br_2 + 25 C_6H_6$ pro 1 g Br — 13·80 ccm C_6H_6.				
1	0·505	0·169	33·5	0·177	0·504 (?)
2	1·611	0·844	52·4	0·161	0·550
3	0·756	0·465	61·5	0·138	0·533
4	0·642	0·448	69·8	0·130	0·578
5	1·306	0·964	73·85	0·116	0·565
6	1·531	1·167	76·2	0·104	0·533
7	1·177	0·927	78·8	0·096	0·531
					0·542
10	1·304	1·052	80·7		[0·417]
15	1·441	1·229	83·3		

Tabelle 2.

Katalysator: Jod, pro 1 g Br = 0·252 g J = 25·2% Jod.

t	a	x g	x%	K_1	K_2
	A. $Br_2 + 12·6 C_6H_6$ (pro 1 g Br — 6·9 ccm C_6H_6).				
1/4	0·925	0·416	44·9	1·04	3·20
1/3	1·079	0·541	50·1	0·91	3·02
15/24	0·953	0·627	65·7	0·74	3·07
1	0·984	0·747	75·9	0·62	3·15
					3·11
39/24	0·840	0·691	82·2		[2·84]
2	1·819	1·520	83·5		[2·58]
3	0·956	0·808	84·5		[1·82]
7	0·958	0·825	86·1		[0·29]

t	a	x g	x %	K_1	K_2
	B. $Br_2 + 20 C_6H_6$ (pro 1 g Br — 11·04 ccm C_6H_6).				
$^{17}/_{24}$	0·798	0·251	31·4	0·23	0·647
1	0·994	0·397	40·0	0·22	0·667
$^{5}/_{4}$	1·190	0·562	46·9	0·21	0·706
$^{53}/_{24}$	0·748	0·444	59·4	0·17	0·653
3	0·600	0·410	68·3	0·17	0·702
$^{15}/_{4}$	0·738	0·531	71·9	0·15	0·682
7	1·262	1·040	82·4	0·11	0·668
					0·675
	C. $Br_2 + 25·2 C_6H_6$ (pro 1 g Br — 13·9 ccm C_6H_6).				
$^{11}/_{12}$	0·764	0·177	23·2	0·13	0·330
2	0·952	0·398	41·8	0·12	0·359
$^{11}/_{4}$	0·776	0·365	47·1	0·10	0·324
$^{47}/_{12}$	0·818	0·474	57·9	0·09	0·349
5	0·783	0·497	63·4	0·087	0·347
$^{27}/_{4}$	0·801	0·568	70·9	0·08	0·362
10	0·853	0·672	78·86	0·067	0·373
13	0·783	0·646	82·3	0·058	0·358
15	1·030	0·854	82·91	0·051	0·324
					0·347

Aus der Tabelle 1 und 2 geht unzweifelhaft hervor, dass auch in der grössten angewandten Verdünnung die Reaktion sich ausgezeichnet dem bimolekularen Typus anschliesst. Während die K_1-Werte bis zur Hälfte des anfänglichen Wertes sinken, sind die K_2-Werte nur geringen Schwankungen unterworfen. Die Reaktion bleibt ja bei ca. 80·5 %, eventuell 83 % des umgesetzten Broms stehen; nach Erreichung dieser Grenze sinkt die Bromierungsgeschwindigkeit ganz ausserordentlich. Die Grenze des bimolekularen Verlaufes der Reaktion ist von der Konzentration des Broms unabhängig: in sämtlichen Versuchen der Tabelle 1 mit 10, 15, 20, 25 Mol. C_6H_6 hat sie denselben Wert von 80·5 %, während in der Tabelle 2 die Grenze an ca. 83 % gelegen ist.

Dass der Stillstand der Reaktion nicht durch etwaige reduktive Wirkung des HBr auf das gebildete C_6H_5Br in den angegebenen Versuchsbedingungen[1]) verursacht werden kann, ist schon daraus ersichtlich, dass die Reaktion, wie unten angeführte Versuche zeigen werden, bei verschiedenen Konzentrationen des gebildeten HBr zum Stillstehen kommt, was bei verzögernder Wirkung des Bromwasserstoffs nicht der Fall sein könnte. Dass sich während der Reaktion kein Jodwasserstoff bildet, der dann reduktiv auf C_6H_5Br einwirken könnte, ist experimentell direkt nachgewiesen worden.

[1]) In den Versuchen mit 20 und 25 Mol. C_6H_6 bleibt HBr zum grössten Teil im Reaktionsgemische gelöst: in den Röhren ist nur ein unbedeutender Druck vorhanden.

Einfluss der Jodkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Grenze der Reaktion. Ist das Eintreten der Grenze nur durch die Jodkonzentration bedingt, so ist zu vermuten, dass mit wachsender Jodkonzentration zwar auch die Geschwindigkeitskonstante steigen wird, die Verlangsamung der Reaktion jedoch schon bei geringerem prozentischen Bromumsatz erreicht wird. Das Experiment hat dies in vollem Masse bestätigt. Die Versuche wurden jetzt einerseits mit grossen Jodkonzentrationen in einem Reaktionsgemische von 40 Mol. C_6H_6 auf 1 Mol. Br_2 ausgeführt, da bei den schliesslich sehr bedeutenden Jodkonzentrationen dieselben in einer geringeren Menge C_6H_6 sich nicht lösen würden, zweiterseits — mit kleineren Jodkonzentrationen behufs Zeitersparung in einer Verdünnung von $10\,C_6H_6$ auf $1\,Br_2$. In der ersten Reihe sind die Jodkonzentrationen so gewählt worden, dass sie einfache Bruchteile der für die Formel BrJ nötigen Menge ausmachten. Die Ursache dieser Wahl wird aus den Ergebnissen ersichtlich.

Tabelle 3.

$Br_2 + 40\,C_6H_6$, pro 1 g Br — 22·08 ccm C_6H_6.

t	a	x g	x %	K_1	K_2
			A. Pro 1 g Br — 0·3965 g Jod (39·65 %) = Br + 0·250 J.		
1	0·692	0·130	18·6	0·089	0·227
53/24	0·644	0·220	34·1	0·082	0·234
25/8	1·088	0·472	43·4	0·079	0·245
4	1·389	0·717	51·6	0·079	0·267
5	1·245	0·698	56·1	0·071	0·255
6	1·443	0·882	61·1	0·068	0·261
8	1·139	0·754	66·1	0·059	0·244
11	1·362	0·990	72·5	0·051	0·244
					0·247
18	1·539	1·162	75·5		[0·171]
23	1·084	0·825	75·9		[0·137]
			B. Pro 1 g Br — 0·5947 g Jod (59·47 %) = Br + 0·375 J.		
31/48	0·708	0·194	27·4	0·22	0·583
1	0·941	0·343	36·4	0·20	0·572
75/48	0·933	0·428	45·9	0·17	0·544
2	0·648	0·331	50·1	0·15	0·501
25/12	0·935	0·476	50·9	0·14	0·501
					0·540
3	0·965	0·543	56·1		[0·42]
7	0·821	0·519	63·2		[0·245]
12	1·076	0·716	66·5		[0·166]

t	a	x g	x %	K_1	K_2
			C.		
	Pro 1 g *Br* — 0·793 g Jod (79·3 %) = *Br* + 0·500 *J*.				
$^7/_{48}$	0·693	0·091	12·9	4·1	1·00
$^1/_6$	0·788	0·108	13·8	3·9	0·96
$^{23}/_{96}$	0·811	0·159	19·9	4·0	1·01
$^{15}/_{48}$	1·240	0·288	23·2	3·7	0·96
$^{13}/_{24}$	0·975	0·321	32·9	3·2	0·90
$^{33}/_{48}$	0·791	0·305	38·55	3·1	0·94
					0·96
1	1·098	0·493	44·6		[0·800]
$^5/_4$	1·125	0·524	46·6		(0·700]
2	0·659	0·335	50·8		[0·515]
4	1·067	0·583	54·7		[0·30]
			D.		
	Pro 1 g *Br* — 1·189 g Jod (118·9 %) = *Br* + 0·750 *J*.				
$^5/_{24}$	1·008	0·167	16·5		[0·95]
$^1/_3$	0·824	0·180	21·8		[0·83]
$^{29}/_{48}$	0·638	0·162	25·4		[0·55]
$^{35}/_{48}$	0·908	0·255	28·2		[0·54]
$^9/_8$	0·888	0·269	30·1		[0·38]
$^7/_4$	0·892	0·302	33·8		[0·30]
$^{23}/_{12}$	0·730	0·271	37·1		[0·31]
3	1·055	0·405	38·5		[0·21]
6	0·910	0·406	44·6		[0·13]
11	0·855	0·437	51·1		[0·09]
			E.		
	Pro 1 g *Br* — 1·586 g Jod (158·6 %) = *Br* + *J*.				
$^1/_4$	0·863	0·079	9·15		[0·43]
$^9/_{24}$	0·886	0·128	14·4		[0·45]
1	1·292	0·218	16·9		[0·20]
2	0·798	0·182	21·5		[0·14]
$^{37}/_{12}$	0·946	0·226	23·9		[0·10]
4	1·477	0·410	28·0		[0·10]
$^{20}/_3$	0·913	0·327	35·8		[0·08]
9	0·670	0·254	37·9		[0·07]
18	1·146	0·544	47·5		[0·05]
52	1·289	0·698	54·1		[0·02]

Tabelle 4.

$Br_2 + 10\,C_6H_6$. Pro 1 g *Br* — 5·52 ccm C_6H_6.
Katalysator: Jod. 0·2810 g = 28·10 % Jod.

t	a	x g	x %	K_1	K_2
$^1/_8$	1·371	0·668	48·7		7·60
$^{11}/_{48}$	1·081	0·690	63·8		7·65
$^{13}/_{48}$	1·326	0·917	69·1		8·23

t	a	x g	x %	K_1	K_2
$^1/_3$	1·465	1·050	71·7		7·62
$^2/_3$	1·351	1·100	81·4		6·57
					7·53
$^5/_4$	1·157	0·975	84·4		
2	1·599	1·361	85·1		
3	1·513	1·294	85·5		
4	1·592	1·365	85·7		
		Pro 1 g *Br* — 0·2107 g = 21·07% Jod.			
$^1/_6$	0·903	0·363	40·1		4·02
$^1/_4$	1·734	0·914	52·7		4·45
$^3/_4$	1·392	1·060	76·2		4·28
1	1·564	1·263	80·8		4·11
$^7/_4$	1·989	1·713	86·0		4·09
					4·21
2	1·930	1·661	86·0		
3	2·257	1·992	88·3		
$^{19}/_5$	1·959	1·726	88·1		
		Pro 1 g *Br* — 0·160 g = 16·0% Jod.			
$^1/_4$	0·647	0·197	30·5		1·76
$^5/_{12}$	0·976	0·475	48·7		2·28
$^2/_3$	0·918	0·530	57·7		2·05
1	0·811	0·552	68·6		2·18
$^5/_4$	0·860	0·629	73·1		2·17
2	0·897	0·754	84·1		2·64
$^{29}/_{12}$	0·895	0·766	85·58		2·46
3	1·008	0·887	88·00		2·44
5	1·130	1·043	92·30		2·40
					2·26
		Pro 1 g *Br* — 0·1405 g = 14·05% Jod.			
$^9/_{24}$	1·682	0·592	35·2		1·45
$^{19}/_{24}$	1·672	0·855	51·1		1·32
1	1·621	0·918	56·6		1·30
$^{31}/_{24}$	0·829	0·530	63·9		1·37
2	1·909	1·424	74·6		1·47
$^{67}/_{24}$	1·832	1·490	81·3		1·55
5	1·687	1·506	89·2		1·65
					1·44
		Pro 1 g *Br* — 0·1107 g = 11·07% Jod.			
1	1·187	0·574	48·4		0·94
3	0·842	0·631	75·0		1·00
7	0·466	0·415	88·9		1·14
8	0·960	0·866	90·0		1·125
					1·05

Der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist aus der Tabelle 5 zu ersehen, in der unter I das Verhältnis der Jodkonzentrationen, unter II das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskoëffizienten, unter α das Verhältnis beider Reihen angegeben ist. Der Rechnung ist immer die kleinste Jodkonzentration zu Grunde gelegt worden.

Tabelle 5.

$Br_2 + 40\,C_6H_6$.

I (J/J_0).	II (K/K_0).	α
$\frac{0.375}{0.25} = 1.5$	$\frac{0.540}{0.247} = 2.18$	1.45
$\frac{0.50}{0.25} = 2.0$	$\frac{0.96}{0.247} = 3.89$	1.94

$Br_2 + 10\,C_6H_6$.

I (J/J_0).	II (K/K_0).	α
$\frac{10.05}{11.07} = 1.27$	$\frac{1.44}{1.05} = 1.37$	1.1
$\frac{16.0}{11.07} = 1.45$	$\frac{2.26}{1.05} = 2.15$	1.5
$\frac{21.1}{11.07} = 1.9$	$\frac{4.21}{1.05} = 4.0$	2.1
$\frac{28.1}{11.07} = 2.53$	$\frac{7.53}{1.05} = 7.17$	2.8

Zwischen den Geschwindigkeitskoëffizienten und den entsprechenden Jodkonzentrationen ist keine Proportionalität vorhanden; vielmehr wachsen jene viel schneller als diese: die Zahlen sub α haben alle einen aufsteigenden Gang.

Je grösser die angewandte Jodkonzentration, desto früher tritt die Verlangsamung ein. Für die Serien E. mit 158.6 % und D. mit 118.9 % Jod (Tabelle 3), lassen sich überhaupt keine konstanten K_2-Werte erzielen. Die Geschwindigkeitsabnahme macht sich über das ganze Intervall der Reaktion von Anfang an geltend. Die Bestimmung der Grenze kann nur ungefähr erfolgen, weil ja die Reaktion bei dieser nicht vollkommen aufhört, sondern eine bedeutende Abnahme erleidet. Je grösser die Jodkonzentration, desto undeutlicher wird die Abnahme. Wird aus den nächsten K_2-Werten der wahrscheinlichste Grenzwert interpoliert, so erhalten wir:

Tabelle 6.

% des angewandten Jods	% des nicht umgesetzten Broms	Verhältnis der Brom- und Jodkonzentration
79.3	60	0.75
59.5	47	0.78
39.65	26	0.65
30.0	19.5	0.66
25.2	17.0	0.68
21.1	14.0	0.66

während das theoretische Verhältnis von $Br:J$ für die Molekularformel $Br\ J = 0{\cdot}632$ ist. Wir erhalten somit das interessante Resultat, dass die Bromierungsgeschwindigkeit zu sinken beginnt, wenn die zurückgebliebene Brommenge gerade für die Bildung des Bromjods aus der gesamten Jodmenge ausreicht. Der geringe Überschuss an Brom (in den präzisesten Versuchen 0·66—0·68 statt 0·63) ist wohl teilweise auf Versuchsfehler in der Bestimmung der Grenze der Reaktion, teilweise auf den für die Zurückdrängung der Dissociation des Bromjods notwendigen Bromüberschusses zurückzuführen. Jedenfalls ist aus den Versuchen mit Sicherheit zu folgern, dass das Bromjod nur in ganz geringem Grade in Lösungen dissociiert ist — ein Ergebnis, das mit den Resultaten der Untersuchungen von Stortenbeker über die Dissociationsverhältnisse der analogen Chlorjodverbindung im besten Einklang steht[1]. Es ist also nur das über die für BrJ-Bildung nötige Menge überschüssige Brom, das bromierend gemäss der bimolekularen Formel auf das Benzol einwirkt.

Bromjod als Katalysator. Ist dies der Fall, so muss Bromjod, als Katalysator angewandt, in der Weise seine Wirkung offenbaren, dass nur das überschüssige, in Kügelchen abgewogene Brom nach der bimolekularen Gleichung für die Bromierung verbraucht wird. In der That, eine Reihe paralleler Versuche zur Tabelle 2, indem statt benzolischer Jodlösung eine Bromjodlösung entsprechender Konzentration angewendet worden ist, hat ganz identische Geschwindigkeitskoëffizienten ergeben.

Reaktionsordnung und Reaktionsgleichung der Bromierung. Nach den Tabellen 1—4 hat sich die Bromsubstitution entschieden als eine nicht monomolekulare Reaktion herausgestellt, weshalb die übliche Formulierung der Reaktion $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$ verworfen werden muss.

Bevor wir eine dem thatsächlichen Verlaufe passende Gleichung aufzustellen versuchen werden, wollen wir die Reaktionsordnung in anderer Weise, nicht nur nach der Konstanz der Geschwindigkeitskoëffizienten berechnen. Im allgemeinen eignet sich hierzu das Verfahren von van't Hoff[2] und von Noyes-Ostwald[3]. Das van't Hoffsche Verfahren, das auf der kinetischen Differentialgleichung basiert ist, benötigt die Kenntnis von dx/dt, und da wir in den Tabellen keine so nahe gelegenen Werte $x^0/_0$ haben, dass ihre Differenz durch die Zeit dividiert als der Differentialquotient dx/dt gelten könnte, so ist dies

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 11 (1889); **10**, 184 (1892).

[2]) Studien zur chem. Dynamik, S. 87; auch Ostwald, Lehrbuch **2**², 233.

[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**², 235.

Verfahren in unserem Fall unanwendbar. Wir können aber dafür das Ostwaldsche Verfahren benutzen, uns auf das Theorem stützend: die Zeiten, die bis zu dem gleichen Bruchteile des gesamten Umsatzes verlaufen, verhalten sich umgekehrt wie die Geschwindigkeitsfaktoren[1]. In der unten stehenden Tabelle sind nach den Ergebnissen der Tabellen 1 und 2 die Zeiten berechnet (in Stunden), die bei jeder angewandten Verdünnung bis zu 40, 50, 60, 75 % des Umsatzes verstrichen sind; aus dem Mittelwert jeder Reihe ist der Wert Y nach der Formel $\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^Y = \frac{t_2}{t_1}$ berechnet, wo C_1/C_2 das Verhältnis der Konzentrationen, t_2/t_1 das umgekehrte Verhältnis der zugehörigen Zeiten bedeuten. Wie bekannt, ist n — die Ordnung der Reaktion — mit Y durch die Gleichung verbunden:

$$n = Y + 1.$$

Tabelle 7.

Katalysator 30 % Jod.

	I	II	III	IV	II : I	III : I	IV : I
$v =$	$10 C_6H_6$	$15 C_6H_6$	$20 C_6H_6$	$25 C_6H_6$			
$x = 40$ %	1·78	6·34	14·4	32·4	3·27	8·11	18·03
$x = 50$ %	2·6	9·0	22·7	43·3	3·46	8·77	16·65
$x = 60$ %	4·0	13·8	33·6	68·0	3·45	8·40	17·00
$x = 75$ %	6·7	24·7	64·8	131·5	3·67	9·67	19·65
					3·46	8·76	17·84
					Y	Y	Y
					3·13	**3·13**	**3·14**
						3·13	

Katalysator: 25·2 % Jod.

$v =$	$12·6 C_6H_6$	$20 C_6H_6$	$25·2 C_6H_6$		
$x = 40$ %	5·3	24·0	45·5	4·53	8·6
$x = 50$ %	8·0	35·6	73·5	4·45	9·1
$x = 60$ %	12·5	54·3	103·9	4·35	8·0
$x = 75$ %	23·2	113·8	202·0	4·89	8·7
				4·56	8·6
				Y	Y
				3·23	**3·10**
					3·16

im Mittel beider Reihen **3·14**

Y ergiebt sich im Mittel aller sehr gut stimmender Versuche zu 3·14, während es für eine bimolekulare Reaktion gleich 1 sein sollte. Nach dem Ergebnis des Ostwaldschen Verfahrens, und dies ist ja die sicherste Kennzeichnung der Ordnung einer Reaktion, mag sie auch

[1] Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2²**, 235.

durch Nebenreaktionen verunstaltet sein, ist der Bromierungsvorgang entschieden quadrimolekular.

Wie sind nun die scheinbar sich widersprechenden Resultate des Ostwaldschen Verfahrens und der Konstantenberechnung in Einklang zu bringen? Dies ist nur in der Weise möglich, indem wir annehmen, dass eines der Reaktionsprodukte in solcher Form auftritt, dass es auch bei der angewandten Methode titrimetrisch bestimmt worden war, und zwar in solcher Menge, dass der Vorgang dadurch von doppelt verkleinerter Ordnung erscheinen müsste. Das wahrscheinlichste Schema einer solchen Formulierung wäre:

$$C_6H_6 + 4Br = C_6H_5Br + HBr_3 = C_6H_5Br + HBr \rightleftarrows Br_2. \quad (3)$$

Gemäss diesem Reaktionsschema ist das mit HBr gebundene Brom gerade die Hälfte von dem in Reaktion getretenen, die Reaktion muss folglich von verkleinerter Ordnung erscheinen; und die richtige Ordnung kann nur durch Ermittelung des Konzentrationseinflusses nach Ostwald gefunden werden.

Es werden sich somit in dem Reaktionsgemische folgende Reaktionen vollziehen, eventuell Gleichgewichte einstellen:

$$J_2 + Br_2 \rightleftarrows 2JBr,$$
$$JBr \rightleftarrows J + Br,$$
$$J + J \rightleftarrows J_2,$$
$$\left\{\begin{array}{l} Br + Br \rightleftarrows Br_2, \\ C_6H_6 + 4Br = C_6H_5Br + HBr_3, \end{array}\right.$$
$$HBr_3 \rightleftarrows HBr + Br_2.$$

Diese Formulierung (3) der Bromsubstitution hat auf den ersten Blick manches Befremdende, obgleich sie direkt aus den Experimenten gefolgert wird und keineswegs in der chemischen Litteratur vereinzelt steht. Es mögen deshalb einige diesbezügliche litterarische Nachweise hier am Platze sein.

Dass die Brom-, eventuell Chlor übertragende Wirkung des Jods auf der Dissociation des Bromjods und der Einwirkung von atomarem Brom beruhe, ist wohl die allgemein verbreitete Annahme gewesen[1], ohne dass jedoch wirkliche in der Dynamik der Reaktion begründete Beweise dafür geliefert wurden. Aber auch bei der Untersuchung von Bromsubstitutionsvorgängen, die ohne Katalysator verlaufen, haben sich Verhältnisse herausgestellt, die durch die Annahme atomar wirksamen

[1] Vergl. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, 1. Auflage 221. Aber auch die widersprechenden Angaben S. 126.

Broms erklärt werden müssen[1]). Aus seiner Untersuchung folgerte sogar Ramberg, dass bei den sehr kleinen Konzentrationen, die er in wässerigen Lösungen angewandt hat, das Brom eine sehr weitgehende Dissociation in einfache Atome erlitten hat (?).

In dem uns hier beschäftigenden Falle ist aus den Versuchen, obgleich sie unzweideutig auf die Wirkung atomaren Broms hindeuten, zu schliessen, dass nur ein verschwindend kleiner Bruchteil des Broms in Bromatome dissociiert sein kann. In der That ist, wenn wir die Konzentration der Bromatome $= C_{Br}$, diejenige der Brommolekel $= C_{Br_2}$ setzen:

$$C_{Br}^2 = \lambda C_{Br_2},$$

$$C_{Br} = \lambda_1 \sqrt{C_{Br_2}} \qquad (1)$$

die Gleichgewichtsgleichung.

In sämtlichen Rechnungen haben wir jedoch die Konzentration des „wirksamen“ Broms, d. h. die Konzentration der Bromatome der Konzentration des titrierbaren Broms gleich angenommen, d. h. wir haben $C_{Br} = \lambda_2 C_{Br_2}$ (2) gesetzt und dabei die Reaktion als quadrimolekular gefunden und die bei der Berechnung der Konstanten gefundene scheinbare Bimolekularität erklärt. Es ergiebt sich daraus, dass in dem vorliegenden Falle beide Beziehungen (1) und (2) identisch werden, woraus:

$$\lambda_1 \sqrt{C_{Br_2}} = \lambda_2 C_{Br_2},$$

$$\lambda_1 = \lambda_2 \sqrt{C_{Br_2}}; \; \lambda_1 = \lambda_2 f(C_{Br_2}).$$

Da λ_1 und λ_2 Konstanten sind, so kann diese Gleichung nur dann erfüllt werden, wenn λ_1 und $\lambda_2 = 0$, d. h. die Konzentration der Bromatome unmessbar klein ist. Die in jedem Zeitmoment existierende Zahl der freien Bromatome muss verschwindend klein gegen die Gesamtkonzentration des Broms sein. Berücksichtigt man, dass Benzol in allen Beziehungen ein Lösungsmittel von associierender und keiner dissociierenden Eigenschaft ist, so wird diese Folgerung durch alle anderweitigen Beobachtungen bestätigt.

Aus dem quadrimolekularen Verlaufe der Reaktion ist als notwendiger Schluss zu folgern, dass der Bromwasserstoff im ersten Stadium als HBr_3 entwickelt wird. Die Existenz von Tribromwasserstoff eventuell von Tribromiden in Lösungen ist durch zahlreiche Untersuchungen sicher gestellt[2]), woraus sich ergab, dass sich das Brom bei Bildung von

[1]) L. Ramberg, Über die Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure etc. Diese Zeitschr. **34**, 561 (1900). Vgl. auch St. Bugarszky, Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol: Diese Zeitschr. **38**, 561 (1901).

[2]) M. Wildermann, Diese Zeitschr. **11**, 422 (1896); Jakowkin, Diese Zeitschr. **13**, 541 (1894); **20**, 22 (1896); Roloff, Diese Zeitschr. **13**, 341 (1894).

Tribromiden in gleicher Menge an die Bromionen wie an die undissociierten *HBr*-Molekeln anlagert. Die Entstehung von Tribromwasserstoff bei der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol (80 %) ist auch direkt von Bugarszky[1]) beobachtet worden und hat sich in einer Verzögerung der Reaktion gekennzeichnet. Es ist also der höchst wahrscheinliche Schluss zu ziehen, dass in einem nicht ionisierenden und associierenden Lösungsmittel, wie das Benzol es ist, Tribromwasserstoff um so leichter entstehen kann. Versuche über die Löslichkeit des gasförmigen *HBr* in benzolischen Bromlösungen, die die Frage entscheiden können, werden in nächster Zeit angestellt.

Die katalytische Wirksamkeit des Jods beruht nach den oben verzeichneten Ergebnissen in einem primären Dissociationszustand des Bromjods gemäss der Formel $BrJ \rightleftarrows J + Br$, der eine viel grössere Gleichgewichtskonstante wohl haben muss als der Dissociationszustand $Br_2 \rightleftarrows 2Br$, worauf die bromübertragende Wirkung des Jods begründet ist. Die gebildeten Bromatome treten gleichzeitig in zwei simultanen Reaktionen ein, nämlich:

$$2Br \rightleftarrows Br_2, \tag{1}$$

$$C_6H_6 + 4Br = C_6H_5Br + HBr_3, \tag{2}$$

von denen nur die zweite sich mit messbarer Geschwindigkeit vollzieht und auch bei der angewandten Methode einzeln zur Messung gelangt. Werden die Bromatome durch den Bromierungsvorgang weggeschafft, so entstehen aus den vorhandenen Brommolekeln gemäss der Gleichung (1) neue, bis der für *BrJ* charakteristische Gleichgewichtszustand erreicht wird. Wird jedoch die Grenze erreicht, wo das übrig bleibende Brom gerade zur Bindung des vorhandenen Jods ausreicht, so wird die Reaktion ausserordentlich verlangsamt, weil durch Wegschaffung von Brom die relative Konzentration des „freien" Jods wächst und nach allgemeinen Prinzipien die Dissociation des Bromjods zurückgedrängt wird.

II. Katalytische Wirksamkeit der Bromüberträger.

Über die Wirksamkeit der Halogenüberträger sind nur einige systematische, zwar sehr wertvolle, doch meist qualitative Untersuchungen veröffentlicht worden[2]). Aus diesen Untersuchungen hat sich ergeben, dass im allgemeinen Molybdän-, Eisen-, Aluminium-, Thalliumsalze als energischste Halogenüberträger wirksam sind. Die übertragende Wir-

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 564 (1901).

[2]) Aronheim, Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 1400. — A. Page, Lieb Ann. **225**, 196. — Scheufelen, Lieb. Ann. **231**, 152. — Gustavson, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 971; **11**, 1841. 2151. — Willgerodt, Journ. f. prakt. Chemie **34**, 264.

kung ist auch im höchsten Masse von der Natur des zu chlorierenden (event. bromierenden) Stoffes abhängig, wofür neue Belege weiter zu finden sind.

Versuche zur quantitativen Feststellung der katalytischen Wirksamkeit der Überträger durch Ermittelung entsprechender Geschwindigkeitskoëffizienten sind von den citierten Autoren nicht gemacht worden. Ihre Ergebnisse lassen sich auch zu diesem Zweck nicht verwerten, da sie, wie in der üblichen Praxis, weder auf konstante Temperatur, noch auf die Homogenität des Reaktionsgemisches Gewicht gelegt haben.

In den unten angebrachten Tabellen sind die Geschwindigkeitskoëffizienten nach den Versuchsresultaten für eine Anzahl der wichtigsten Bromüberträger berechnet. Dies konnte offenbar nur in dem Falle geschehen, wo der Überträger im Reaktionsgemische merklich löslich ist, was nicht immer zutrifft: so ist das energisch wirkende $TlCl$ in C_6H_6 und C_6H_5Br unlöslich. Es wurde auch die katalytische Wirksamkeit gegen einige Benzolderivate (C_6H_5Br, $C_6H_5NO_2$) gemessen und unter den betreffenden Katalysatoren besprochen. Der grösste Teil dieser Versuche wurde mit Reaktionsgemischen nach den Formeln $Br_2 + 3\,C_6H_6$, $Br_2 + 3\,C_6H_5Br$ angestellt. Die berechneten Geschwindigkeitskoëffizienten weisen hier zwar beträchtlichere Abweichungen auf, als es bei einfacheren und günstigeren Bedingungen vorkommt; ich blieb jedoch bei der Äquivalentenzahl 3 stehen, um den Bedingungen möglichst nahe zu kommen, bei denen die Bromierung zu präparativen Zwecken ausgeführt wird.

Bromierungsgeschwindigkeit des Benzols und Brombenzols ohne Katalysator. Untenstehende Tabelle 8 giebt über diese Versuche Auskunft. Nitrobenzol ist ohne Katalysator unbromierbar.

Tabelle 8.

$Br_2 + 3\,C_6H_6$[1])

A. Kein Katalysator. Pro 1 g Br — 1·65 ccm C_6H_6.

t	a	x g	x%	K_1	K_2
5	1·513	0·290	19·2	0·0185	0·0475
26	1·570	0·611	38·9	0·0082	0·0245
34	1·298	0·592	45·5	0·0078	0·0246
56	1·055	0·673	63·8	0·0079	0·0315
74	0·903	0·633	70·1	0·0071	0·0317
104	1·017	0·791	77·9	0·0063	0·0339
					0·0323

[1]) In Beilsteins Handbuch der organischen Chemie **2**, 57 findet sich die unverständliche Angabe, dass sich bei direkter Bromierung des Benzols ohne Katalysator dasselbe nur zu 50% bromieren lässt. Ich habe mich mehrfach überzeugt, dass diese Angabe unrichtig ist (Bulletin de l'Académie de Cracovie 1900, 30).

t	a	x	x%	K_1	K_2
		B. Pro 1 g Br — 1·96 ccm C_6H_5Br.			
4	0·688	0·026	3·78	0·0048	0·0098
12	0·643	0·056	8·45	0·0032	0·0077
21	0·878	0·126	14·3	0·0032	0·0079
41	1·027	0·259	25·2	0·0031	0·0082
106	0·986	0·383	38·8	0·0020	0·0060
150	1·008	0·525	52·1	0·0021	0·0072
					0·0078

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskoëffizienten für C_6H_6 und C_6H_5Br ist bei der angegebenen Verdünnung $\frac{0·0323}{0·0078} = \mathbf{4·1}$.

Jod.

Tabelle 9.

$Br_2 + 3C_6H_6$.

t	a	x	x%	K_1	K_2
		A. Pro 1 g Br — 0·040 g = 4·0% Jod.			
1/6	0·498	0·265	53·2	2·638	8·93
1/4	0·660	0·435	65·9	1·869	7·72
3/4	0·713	0·609	85·4	1·114	7·80
1	0·734	0·652	88·8	0·951	7·93
5/4	0·975	0·898	92·1	0·882	9·24
2	1·762	1·673	94·94	0·65	9·38
					8·50
		B. Pro 1 g Br — 0·0113 g = 1·13% Jod.			
1	0·565	0·153	27·1	0·137	0·372 (?)
11/6	0·675	0·225	33·3	0·096	0·273
3	0·525	0·235	44·8	0·086	0·270
4	1·049	0·559	53·3	0·083	0·238
5	0·667	0·371	55·6	0·070	0·250
6	1·255	0·735	58·5	0·064	0·235
7	0·854	0·551	64·2	0·064	0·256
8	1·297	0·852	65·6	0·058	0·238
					0·266

Tabelle 10.

$Br_2 + 3C_6H_5Br$.

t	a	x	x%	K_1	K_2
		Pro 1 g Br — 0·040 g Jod = 4% Jod.			
3/4	0·628	0·211	33·6		0·501
1	0·419	0·153	36·5	0·1972	0·575
3	0·608	0·298	49·0	0·0975	0·320
4	0·674	0·353	52·4	0·0806	0·278
6	0·732	0·426	58·2	0·0631	0·232
10	1·262	0·971	76·9	0·0636	0·333
					0·373

Tabelle 11.

$Br_2 + 5\,C_6H_6$.

A. Pro 1 g Br. 2·75 ccm C_6H_6 0·0533 g = 5·33 % Jod.

t	a	x g	x %	K_1	K_2
3/4	1·518	0·696	45·8	0·355	1·13
1	1·324	0·706	53·3	0·331	1·14
7/4	1·683	1·156	68·7	0·288	1·27
2	1·072	0·761	71·0	0·269	1·22
3	1·633	1·304	79·8	0·232	1·32
5	1·981	1·772	89·44	0·195	1·69
					1·29

B. Pro 1 g Br — 0·0113 g = 1·13 % Jod.

t	a	x g	x %	K_1	K_2
1	1·268	0·107	8·44		0·092 (?)
3	0·384	0·073	19·00		0·078
6	0·571	0·160	28·00		0·065
8	0·587	0·179	30·5		0·055
10	1·274	0·530	41·6		0·071
16	1·354	0·668	49·6		0·062
					0·070

Bei Anwendung von 4 % Jod als Katalysator ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskoëffizienten für C_6H_6 und C_6H_5Br auf $\frac{8·50}{0·373} = 23$ gestiegen, während ohne Katalysator das Verhältnis gleich 4 gefunden worden ist. Die Bromierung des Benzols wird durch Jodzusatz viel mehr beschleunigt, als die weitere Bromierung des Brombenzols. Die Zweckmässigkeit der Anwendung des Jods für die präparative Darstellung des C_6H_5Br wird dadurch gerechtfertigt, obgleich es andere Katalysatoren giebt, die stärker wirksam sind als Jod. In einem Massenversuch konnte ich beim Bromieren von 30 g C_6H_6 51·1 g C_6H_5Br erhalten, also eine Ausbeute von 85 %.

In sämtlichen oben angeführten Versuchsreihen ergiebt sich die Konstanz der bimolekularen Koëffizienten erheblich besser, als die der monomolekularen. Auch hier ist die Bimolekularität eine scheinbare, indem die Reaktion als quadrimolekular anzusehen ist, was sich z. B. aus den Tabellen 9 B. und 11 B. ergiebt. In der Tabelle 12 sind die Zeiten (in Tagen) interpoliert, die bis 30, event. 50 % Umsatz verstreichen, und aus diesen ist wie oben (S. 523) der Geschwindigkeitsfaktor Y berechnet.

Tabelle 12.

	I.	II.	II. : I
	$v = 3\,C_6H_6$	$v = 5\,C_6H_6$	
x = 30 %	1·39	7·6	5·43
x = 50 %	3·62	16·3	4·50
			Mittel 4·95; $Y = 3·1$

In Übereinstimmung mit den Versuchen in grossen Verdünnungen ist der Geschwindigkeitsfaktor zu 3 gefunden worden.

Eisensalze.

$FeBr_2$. Eisenbromür wurde durch Einwirkung von Brom auf reinen Klavierdraht dargestellt und wurde in Gestalt grünlichbrauner krystallinischer Tafeln, die nicht sehr hygroskopisch sind, erhalten. Es löste sich klar und ohne Rückstand in Wasser auf; in der Lösung sind nur Spuren von Eisenbromid nachzuweisen. In $C_6H_5NO_2$ löst sich $FeBr_2$ sehr leicht auf, viel schwerer in C_6H_6 und noch weniger in C_6H_5Br. Die Analyse der Lösungen geschah durch Abdampfen und Ausglühen des zurückgebliebenen und mit HNO_3 behandelten Rückstandes, der als Fe_2O_3 gewogen wurde.

Tabelle 13.

Katalysator: $FeBr_2$. $Br_2 + 3C_6H_6$.

t	a	x g	x %	K_1	K_2
	A. Pro 1 g Br — 0·0093 g = 0·93% $FeBr_2$.				
1/4	0·663	0·194	29·3	0·602	1·66
3/4	0·445	0·251	56·4	0·481	1·72
7/4	0·778	0·514	66·1	0·252	1·10
2	0·647	0·445	68·7	0·268	1·12
3	0·790	0·656	83·0	0·283	1·63
4	0·794	0·687	86·5	0·217	1·60
5	0·899	0·785	87·2	0·178	1·36
					1·45
	B. Pro 1 g Br — 0·0030 g = 0·30% $FeBr_2$.				
0·764	0·627	0·196	31·3	0·213	0·597 (?)
1	0·871	0·294	33·8	0·179	0·516
2	0·491	0·218	44·4	0·127	0·400
3	0·646	0·308	47·7	0·097	0·304
4	0·917	0·503	54·8	0·086	0·304
5	1·779	1·117	65·6	0·093	0·381
7	1·434	1·064	74·2	0·084	0·411
					0·42
	C. Pro 1 g Br — 0·0015 g = 0·15% $FeBr_2$				
2	0·465	0·178	38·3	0·105	0·310
3	0·566	0·248	43·8	0·083	0·260
4	0·716	0·361	50·4	0·076	0·254
6	0·679	0·375	55·2	0·058	0·205
7	0·929	0·600	64·5	0·064	0·259
9	1·177	0·791	67·3	0·054	0·229
					0·25

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die katalytische Wirksamkeit des $FeBr_2$ mit einer Annäherung von 10—15 % proportional der Konzentration des Katalysators.

Nitrobenzol wird bei 25° mit $FeBr_2$ nur verschwindend langsam bromiert[1]).

$FeCl_3$. Eisenchlorid löst sich in C_6H_6, C_6H_5Br, $C_6H_5NO_2$ leicht auf. Die Lösungen, besonders in C_6H_6, sind äusserst hygroskopisch. Ich habe mit $FeCl_3$ einige Reihen von Versuchen angestellt; doch verzichte ich hier auf die Wiedergabe der Resultate, da keine konstanten Geschwindigkeitskoëffizienten erhalten werden können, denn während der Reaktion setzt sich das $FeCl_3$ mit HBr zu $FeBr_3$ um[1]). In dem quantitativen Verlaufe der Reaktion tritt dies am deutlichsten beim Nitrobenzol auf, wo z. B. in einer Verdünnung von $1 Br_2 + 3 C_6H_5NO_2$ und 15 % $FeCl_3$ die Reaktion nach zehn Tagen, nachdem 55 % Brom verschwunden sind, stehen geblieben ist, denn das während der Reaktion entstandene $FeBr_3$ ist auf Nitrobenzol weiter unwirksam.

Aluminiumsalze.

Sublimiertes, von Kahlbaum bezogenes $AlBr_3$ wies Spuren von Eisen auf; wurde jedoch als solches verwendet, da für die beobachteten Wirkungen die spurenweisen Mengen $FeBr_2$ nicht von Belang gewesen sind. $AlBr_3$ ist in C_6H_6, C_6H_5Br und $C_6H_5NO_2$ leicht löslich: besonders die Lösungen in C_6H_6 und C_6H_5Br sind äusserst hygroskopisch, und Spuren von Feuchtigkeit zersetzen das $AlBr_3$ unter Bildung von Al_2O_3. Mit der Zeit bleiben sie auch nicht unverändert; die Lösung bräunt sich, und es entweicht Bromwasserstoff. Die erhaltenen Zahlen dürfen deshalb nur als Orientierungszahlen angesehen werden; ihre Genauigkeit reicht aber genügend aus, um die ausserordentliche Wirksamkeit der Aluminiumsalze zu illustrieren. Die Analyse der $AlBr_3$-Lösungen wurde wie bei den Eisensalzen (Wägen des Al_2O_3) ausgeführt.

Tabelle 14.

$Br_2 + 3 C_6H_6$.

Pro 1 g Br — 0·0078 g $AlBr_3$ = 0·78 % $AlBr_3$.

t	a	x g	x %	K_1	K_2
1/6	0·445	0·302	67·8	2·95	12·6
1/4	0·666	0·601	90·2	4·04	32·9
7/24	0·879	0·836	95·1	4·49	67·2
1/3	0·944	0·922	97·6	4·88	124·8

[1]) Scheufelen, loc. cit.

$AlBr_3$ ist wohl der stärkste aller Bromüberträger zu nennen, indem schon bei 0·78 % $AlBr_3$ grössere Umsetzungen als für irgend welchen anderen Katalysator beobachtet worden sind. In der Tabelle sind die Werte K_1 und K_2 keineswegs konstant; für K_2 verhalten sich die Schwankungen wie 10 : 1, für K_1 nur wie 1·7 : 1. Die Reaktion wäre hier eher als eine monomolekulare zu betrachten.

Das $AlBr_3$ katalysiert auch äusserst energisch die weitere Einwirkung des Broms auf C_6H_5Br, indem z. B. im Reaktionsgemische $Br_2 + 3\,C_6H_5Br$ bei Anwesenheit von 1·65 % $AlBr_3$ bereits nach 6 Stunden 90 % Brom verschwunden sind. Die berechneten Werte der Geschwindigkeitskoëffizienten sind auch für C_6H_5Br nicht konstant; auch die weitere Bromierung des p-$C_6H_4Br_2$ wird von $AlBr_3$ katalysiert, weshalb, wie Gustavson gezeigt hatte, sich das $AlBr_3$ besonders zur Darstellung der höchst bromierten Produkte C_6Br_6 vorzüglich eignet. Für stufenweise Bromierung, z. B. für die Darstellung des Monobrombenzols ist es aber, entgegen z. B. den Angaben Leroys[1]), nicht besonders geeignet. In einem Massenversuch hat sich die Ausbeute von Brombenzol nur auf ca. 36 % herausgestellt.

$AlBr_3$ und $C_6H_5NO_2$. $AlBr_3$, das so energisch die Wirkung des Broms auf C_6H_6 und C_6H_5Br unterstützt, ist bei der Bromierung des Nitrobenzols ganz wirkungslos. Reaktionsgemische $Br_2 + 3\,C_6H_5NO_2$ zeigen auch bei Gegenwart von 34 % $AlBr_3$ nach dreimonatlicher Bromierung einen geringfügigen Bromverlust (ca. 9 %), der wohl dem Eisengehalt im $AlBr_3$ zugeschrieben werden muss.

Aus den Lösungen von $AlBr_3$ in $C_6H_5NO_2$, besonders wenn sie konzentriert sind, scheidet sich nach einiger Zeit ein strohgelber, fester Körper aus, und die Lösung nimmt eine ölige Konsistenz an. Von überschüssigem $C_6H_5NO_2$ abgepresst und getrocknet, wurde der abgeschiedene feste Stoff in der Weise analysiert, dass abgewogene Proben mehrere Male mit Wasser im Platintiegel abgedampft wurden, um das $C_6H_5NO_2$ zu vertreiben, und der zurückgebliebene Niederschlag geglüht und gewogen; ich erhielt aus:

0·1525 g	0·0150 g Al_2O_3	= 51·5 % $AlBr_3$
0·0910 g	0·0092 g „	= 53·0 % „
		52·2 % $AlBr_3$

Die Formel $AlBr_3 . 2\,C_6H_5NO_2$ verlangt 52·05 % $AlBr_3$. Wir haben es also mit einer Molekularverbindung des $AlBr_3$ mit $C_6H_5NO_2$ zu thun. Da solche Molekularverbindungen des $AlBr_3$ mit Benzol und Toluol nach Gustavson eine wichtige Rolle in der Theorie der

[1]) Bull. Soc. Chimique 48, 210.

Bromübertragung spielen sollen, so ist es nicht uninteressant zu bemerken, dass die Bildung von Molekularverbindungen keineswegs in allen Fällen als ausreichende Bedingung für die Bromübertragung angesehen werden darf[1].

$AlCl_3$. Frisch dargestelltes $AlCl_3$ zeigte sich in C_6H_6 und C_6H_5Br unlöslich. Wird festes $AlCl_3$ dem Benzol und Brombenzol zugesetzt, so werden sie, wie bekannt, äusserst energisch bromiert. $AlCl_3$ ist also ebenso wie $AlBr_3$ zu den stärksten Bromüberträgern zu rechnen. Quantitative Versuche sind wegen der unvermeidbaren Inhomogenität des Mediums nicht angestellt worden.

Im Nitrobenzol ist $AlCl_3$ sehr leicht und reichlich löslich. Die Lösungen werden aber auch bei Gegenwart von 50 % $AlCl_3$ von Brom nicht angegriffen[2]. Die Bildung molekularer Additionsprodukte wurde nicht wahrgenommen.

Thalliumsalze.

Da von A. Page[3] die Wirksamkeit der Thalliumsalze bei der Chlorierung nachgewiesen wurde, so vermutete ich, dass sie auch bei der Bromierung wirksam sein würden. Dies ist in der That der Fall. $TlCl$ ebenso wie auch metallisches Tl unterstützen sehr heftig die Bromierung des C_6H_6 und C_6H_5Br und schliessen sich in dieser Hinsicht den Aluminiumsalzen am nächsten an. Auf $C_6H_5NO_2$ wirken sie viel schwächer ein. Da das $TlCl$ im Reaktionsgemisch sich unlöslich zeigte, sind keine quantitativen Versuche über diesen Bromüberträger angestellt worden.

Chromsalze.

Weder sublimiertes $CrCl_3$, noch metallisches Cr wiesen eine katalytische Wirkung bei der Bromierung auf.

Phosphorverbindungen.

PCl_3 und PBr_3 wirken katalytisch auf die Bromierung des Benzols ein: in einem Massenversuch in 20 g C_6H_6 bei Gegenwart von 5 % PCl_3 erhielt ich aus 30 g Brom glatt 13·1 g reines Brombenzol, d. i. eine Ausbeute von ca. 45 %. Der zeitliche Verlauf der Bromierung bei Gegenwart von PCl_3 und PBr_3 weist interessante Einzelheiten auf, indem bei Anwendung von 2—4 % PCl_3 oder PBr_3 in kürzester Frist (in Reaktionsgemischen $Br_2 + 3\,C_6H_6$ nach einem Tage) ca. $^1/_3$ des Broms

[1] Vergl. auch E. Kohler, Diese Zeitschr. **36**, 617 (1901).

[2] Auch als Chlorüberträger gegen Nitrobenzol ist $AlCl_3$ sehr wenig wirksam: Page, Lieb. Ann., loc. cit.

[3] Lieb. Ann., loc. cit.

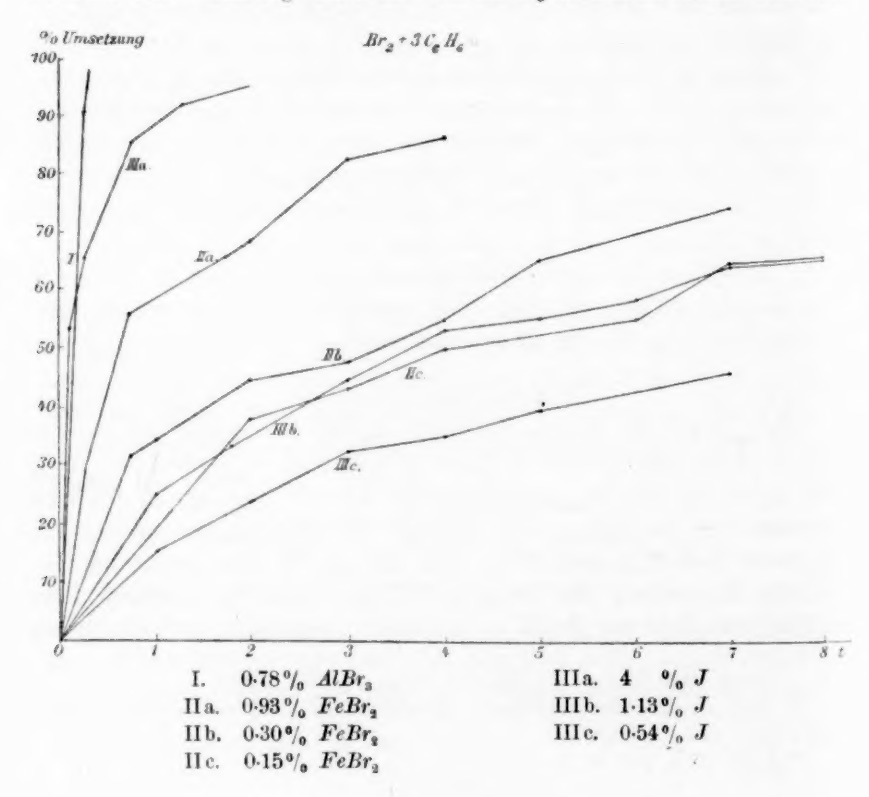
verschwindet, wovon ab die Reaktion so ausserordentlich verlangsamt wird, dass auch nach Verlauf von 15 Tagen in der Fehlergrenze identische Bromverluste gefunden wurden, und nach 6 Monaten nur ca. 60% umgesetzt worden sind.

Solches Verhalten scheint auf die Bildung bei den bestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen stabiler Additionsverbindungen hinzudeuten: ein Studium derselben wird in Sicht genommen.

Antimonverbindungen.

$SbCl_3$ und $SbBr_3$ lösen sich in C_6H_6 leicht auf und beschleunigen die Bromsubstitution, doch erheblich weniger als andere Überträger, weshalb die Mitteilung der beobachteten Resultate unterbleiben darf.

Die für Jod-, Eisen- und Aluminiumsalze gewonnenen Resultate sind in der Figur graphisch zusammengestellt, wo als Abscisse die Zeiten, als Ordinaten die umgesetzten Mengen gewählt sind. Die Kurven für Jod und $FeBr_2$ haben den gleichen Habitus, entsprechend dem bimolekularen Verlaufe der Umsetzung: die Kurve für $AlBr_3$ nähert sich einer Geraden-



I. 0·78% $AlBr_3$
IIa. 0·93% $FeBr_2$
IIb. 0·30% $FeBr_2$
IIc. 0·15% $FeBr_2$
IIIa. 4 % J
IIIb. 1·13% J
IIIc. 0·54% J

III. Relative Geschwindigkeit momentaner Reaktionen:

Bromierungsgeschwindigkeit des Phenols und Anilins.

Das Phenol und Anilin werden augenblicklich auch von sehr verdünnten Bromlösungen angegriffen, indem in organischen Lösungsmitteln (CS_2, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3COOH) hauptsächlich einfach, in wässeriger Lösung dagegen dreifach substituierte Produkte entstehen. Es liegt hier ein interessanter Fall vor über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit: in wässeriger Lösung ist die Bromierungsgeschwindigkeit derart erhöht, dass sich die Substitution über drei Wasserstoffatome erstrecken kann. Dass hydroxylhaltige Medien die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöhen, ist auch in anderen Fällen durch besonders darauf gerichtete Untersuchungen von Menschutkin erwiesen worden.

Die Bildung bromierter Phenole und Aniline erfolgt zu schnell, um zeitlich verfolgt werden zu können. Es ist jedoch möglich, die Bromierungsgeschwindigkeit mit der Geschwindigkeit irgend einer anderen, „momentanen" Reaktion zu vergleichen, um etwaigen Aufschluss über die relative Geschwindigkeit momentaner Reaktionen[1]) zu erhalten. Am passendsten erschien mir die Bromierungsgeschwindigkeit des Phenols mit der Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf KJ-Lösung zu vergleichen. Wird eine äquivalente Menge Bromwasser zu äquivalenten Mengen von KJ und Phenol oder Anilin in wässeriger Lösung zugesetzt, so wird nur ein Teil der entsprechenden Jodmenge ausgeschieden, indem sich die Brommenge auf zwei Reaktionen verteilt:

$$Br + KJ = KBr + J, \tag{1}$$

und:

$$_{m}Br_2 + C_6H_5OH = C_6H_{5-m}Br_m.OH + {}_{m}HBr. \tag{2}$$

m braucht nicht unbedingt gleich 3 zu sein, da bei einem grossen Phenolüberschuss auch in wässeriger Lösung weniger substituierte Produkte entstehen können.

Die Theorie solcher Nebenreaktionen und der diesbezügliche Formelschatz ist in allgemeiner Form von Ostwald entwickelt worden. Spezialisiert hat er seine Gleichungen nicht, da „Fälle dieser Art, obwohl

[1]) Eine interessante diesbezügliche Bemerkung finde ich in der Arbeit Findlays: Über fraktionierte Fällung (Diese Zeitschr. 34, 428. 1900). Wird $Pb(NO_3)_2$ mit einem Gemisch von Na_2SO_4 und NaJ gefällt, so wird immer am Anfang PbJ_2 gebildet, das sich dann nur langsam in diejenige Menge $PbSO_4$, die dem Gleichgewicht entspricht, umsetzt. Der Fall ist jedoch komplizierter, da nicht nur die relative Geschwindigkeit der $PbSO_4$- und PbJ_2-Bildung, sondern auch die Metastabilitätsgrenze der Übersättigung in Betracht kommt.

sie unzweifelhaft sehr zahlreich in der Laboratoriums- und Fabrikpraxis vorkommen, bisher unter diesem Gesichtspunkte noch nicht untersucht worden sind"[1]).

Die Ostwaldsche Theorie lässt sich nicht unmittelbar auf unseren Fall übertragen. Nach Ostwald wird das Verhältnis der Geschwindigkeitskoëffizienten der nebeneinander verlaufenden Reaktionen k_1/k_2, k_1/k_3 etc. erhalten, indem man einfach $k_1/k_2 = x_1/x_2$, $k_1/k_3 = x_1/x_3$ setzt, d. h. indem man annimmt, dass sich die Geschwindigkeitskoëffizienten, wie die zu irgend welcher Zeit in jeder Reaktion gebildeten Produktenmengen x_1/x_2 verhalten, denn „während des ganzen Verlaufes und daher auch nach Beendigung der Reaktion stehen die Mengen der entstehenden Produkte im Verhältnis der Geschwindigkeitskoëffizienten". Dieser Schluss hat jedoch keine unbedingte Geltung. Er ist in allen Fällen auf monomolekulare Reaktionen anwendbar, auf polymolekulare jedoch unter dem Vorbehalt, dass die Konzentrationsänderungen beider reagierenden Stoffe gleich bleiben. Dies ist der Fall, wenn z. B. aus $C_6H_5OH + Br_2 = o$- und p-C_6H_4BrOH oder aus $C_6H_5OH + HNO_3 = o$- und p-$C_6H_4NO_2OH$ entstehen, denn die Konzentrationsänderungen des Phenols und der Salpetersäure sind in jedem Zeitintervall einander äquivalent. Erfolgen zwei Nebenreaktionen zwischen drei Stoffen, so werden während der Reaktion die relativen Konzentrationen der reagierenden Stoffe verschoben, und die Annahme $k_1/k_2 = x_1/x_2$ kann nicht stichhaltig sein, was auch für den Fall Bromwasser, Phenol, KJ-Lösung experimentell bestätigt worden ist.

Zu dem Verhältnis k_1/k_2 gelangen wir durch folgende einfache Überlegung: Es seien alle drei reagierenden Stoffe in dem äquivalenten Mengenverhältnis $= a$; nach dem Verlaufe eines Zeitintervalles $= t$ sei die ausgeschiedene Jodmenge x_1, die gebromte Phenolmenge $x_2 = a - x_1$; dann haben wir, falls bimolekulare Reaktion vorliegt:

$$k_1 = {}^1/t \frac{x_1}{(a - x_1)a},$$

$$k_2 = {}^1/t \frac{x_2}{a(a - x_2)},$$

und daraus:

$$k_1/k_2 = \frac{x_1(a - x_2)}{(a - x_1)x_2} = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2. \quad (1)$$

Ist einer der reagierenden Stoffe, etwa das Phenol, im Überschuss $= b$ Äquivalenten, so ist ganz analog:

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 250.

$$k_1 = {}^1/t \frac{x_1}{(a - x_1)a},$$

$$k_2 = {}^1/t(b - a) . l \frac{(b - x_2)a}{b(a - x_2)}, \text{[1]}$$

$$k_1/k_2 = \frac{x_1(b-a)a}{(a - x_1)} \cdot \frac{1}{l \frac{a(b - x_2)}{b(a - x_2)}} \qquad (2)$$

Für die Anwendbarkeit der Gleichungen (1) und (2) ist es notwendig: 1. dass die Reaktionsprodukte dieselben bleiben; 2. dass die Zeitdauer beider Reaktionen gleich sei, da t im Zähler und Nenner aufgehoben worden ist. Für langsam verlaufende Reaktionen ist die Bedingung (2) leicht erfüllt, da wir willkürlich über Zeitintervalle verfügen können. Im vorliegenden Falle müssen wir die Gleichheit von t für beide Reaktionen als eine Hypothese ansehen, deren Richtigkeit durch die Konstanz des Verhältnisses k_1/k_2 bestätigt werden muss.

Versuchsausführung. Es wurden immer 10 ccm Bromwasser, dessen Titer unmittelbar vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt worden war (durchschnittliches Titer 2·0—2·6 $^1/_{10}$-norm. Brom), zur Lösung der äquivalenten und auf 10 ccm Bromwasser berechneten Phenol- und KJ-Mengen aus einer Bürette, deren Spitze unter die Oberfläche der Lösung tauchte, rasch zugelassen. Die ausgeschiedene Jodmenge ist mit $Na_2S_2O_3$ und $^1/_{10}$-norm. Jod titriert worden. Das Titer des Phenols, o- und p-Bromphenols und des Anilins ist mit Bromwasser bestimmt worden. Unter „äquivalenter" Menge Phenols etc. werden somit diejenigen Mengen dieser Stoffe verstanden, die sich mit Bromwasser nach der Gleichung $3Br_2 + C_6H_5OH = 3HBr + C_6H_2Br_3OH$; $2Br_2 + C_6K_4BrOH = 2HBr + C_6H_2Br_3OH$; $3Br_2 + C_6H_5NH_2 = 3HBr + C_6H_2Br_3NH_2$ umsetzen. Dass sich diese Reaktionen auch nach bimolekularem Gesetze abspielen, obwohl es vier, event. drei Molekeln sind, die an der Reaktion teilnehmen, ist der Analogie nach mit vielen anderen Fällen, wo auch nicht die Molekelzahl, sondern die Zahl der reagierenden Stoffarten für die Ordnung der Reaktion massgebend ist, angenommen.

Damit übereinstimmende Resultate erzielt werden, muss auf die Temperatur und die Konzentration der Lösung Rücksicht genommen werden. Je verdünnter die Lösung und je höher ihre Temperatur ist, desto grösser wird die gebromte Phenolmenge, und desto weniger Jod wird aus KJ ausgeschieden. Es wurde deshalb die Mischung der KJ- und Phenollösung immer auf das gleiche Gesamtvolum 100 ccm verdünnt und diese Lösung in einer Porzellanschale mit eingesenktem

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 250.

Thermometer genau auf 25° erwärmt, bevor sie mit dem Bromwasser versetzt worden ist. Da das Bromwasser nur mit denjenigen Flüssigkeitsteilen in Reaktion treten kann, mit denen es in Berührung kommt, und keine gleichmässige Vermischung beider Flüssigkeiten realisiert werden kann, so habe ich versucht, nachzuweisen, ob die Schnelligkeit, mit der bei Bromwasserzusatz fortgeschritten wird, für die Endresultate nicht von etwaigem Belang ist. In der That ist ein Unterschied von 1—2 % unverkennbar: wenn die Dauer des Eintröpfelns des Bromwassers sehr klein ist (15 Sek.), so wird mehr Jod ausgeschieden als in dem Falle, wenn das Eintröpfeln ca. 4 Minuten gedauert hat. In sämtlichen unten mitgeteilten Versuchen liess ich das Bromwasser rasch zulaufen, und nur die letzten paar Tropfen sind langsam zugesetzt worden, um ein genaues Abmessen zu ermöglichen. Bei Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln lassen sich bis 1 % genaue Resultate leicht erzielen. Wird z. B. ein Äquivalent Bromwasser (10 ccm) zwischen äquivalenten Mengen *KJ* und Phenol bei einer Temperatur von 25° und Gesamtvolum 100 ccm verteilt, so wird 75·5, 75·5, 75·2, 74·9 %, im Mittel 75·3 % Jod ausgeschieden. Die unten mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte aus drei übereinstimmenden Bestimmungen.

Ich lasse jetzt die Versuchsergebnisse folgen.

Tabelle 15.

Bromwasser, *KJ*, Phenol.

Unter b ist die Phenol-, event. *KJ*-Äquivalentenzahl angegeben, indem immer $a = 1$ angenommen ist,

„ x_1 der Äquivalentenbruch des ausgeschiedenen Jods,

„ $x_2 = 1 - x_1$ der Äquivalentenbruch des mit Phenol reagierenden Broms,

„ k_1/k_2 das Verhältnis der Geschwindigkeitskoëffizienten nach den Formeln (1) und (2) berechnet.

Temperatur 25°. V (Gesamtvolum) = 100 ccm.

1. Phenolüberschuss.

b	x_1	x_2	k_1/k_2	Bemerkungen:
1	0·753	0·247	9·3	
2	0·609	0·391	5·5	Am Ende der Reaktion ist ein Niederschlag von ausgeschiedenem Jod und Tribromphenol gebildet worden.
3	0·535	0·465	5·07	
4	0·506	0·494	5·58	
5	0·457	0·543	5·03	
6	0·425	0·575	4·90	
10	0·3665	0·6335	5·5	
15	0·269	0·731	4·05	

2. Jodkaliumüberschuss.

b	x_1	x_2	k_1/k_2	Bemerkungen:
1	0·753	0·247	9·5	Kein Niederschlag wird gebildet.
2	0·8866	0·1134	12·5	
3	0·9552	0·0448	30	
4	0·9774	0·0226		
5	0·9842	0·0158		

Die Versuche mit Phenolüberschuss ergeben, dass das Verhältnis k_1/k_2 mit genügender Genauigkeit konstant bleibt und ca. gleich 5 ist. Bei den genannten Bedingungen erfolgt also die Jodverdrängung aus der *KJ*-Lösung fünfmal so schnell, als die Bromierung des Phenols. Das Verhältnis k_1/k_2, aus den Versuchen mit *KJ*-Überschuss berechnet, bleibt dagegen keineswegs konstant, was wahrscheinlicherweise auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen ist, denn im Falle des Phenolüberschusses wird das Jod und Tribromphenol in fester Form ausgeschieden, im Falle des *KJ*-Überschusses dagegen bleibt das Reaktionsgemisch homogen.

Versuche über die Verteilung des Broms zwischen Jodkalium und *o*- und *p*-Bromphenol ergaben für $o\text{-}C_6H_4BrOH$ als Verhältnis k_1/k_2 Zahlen, die von 9·6—12·6 schwanken, für $p\text{-}C_6H_4BrOH$ dagegen haben die Verhältniszahlen einen deutlichen Gang, indem sie von 25 bis 11 abnehmen. Aus den Zahlen ist jedenfalls zu entnehmen, dass Bromphenol langsamer als Phenol bromiert wird, ebenso wie Brombenzol langsamer als Benzol von Brom angegriffen wird.

Tabelle 16.

Bromwasser, *KJ*, Anilin.

Es wurde frisch abdestilliertes Anilin von Kahlbaum verwendet. Das Titer der Lösung ist auch mit Bromwasser ermittelt worden, indem sich Anilin mit diesem zu Tribromanilin (Schmelzpunkt 118°) umsetzt. Als „äquivalente Menge" Anilin ist deshalb die zur Bildung des Tribromanilins ausreichende zu verstehen.

Temperatur 25°. $V = 100$ ccm.

	1. Anilinüberschuss.			
1	0·514	0·456	1·40	Es wird ein Niederschlag von Jod und Tribromanilin ausgeschieden.
2	0·4575	0·5425	1·80	
3	0·3312	0·6688	1·16	
4	0·227	0·773	0·7 (?)	
	2. *KJ*-Überschuss.			
1	0·544	0·456	1·4	
2	0·7375	0·2625	2·4	

b	x_1	x_2	k_1/k_2	Bemerkungen:
3	0·807	0·193	2·8	Kein Niederschlag scheidet sich aus.
4	0·845	0·155	2·96	
5	0·869	0·131	2·97	
7	0·8904	0·1096	3·10	

In beiden Reihen zeigt das Verhältnis k_1/k_2 genügende Übereinstimmung; beim Anilinüberschuss ist der k_1/k_2-Mittelwert $= 1·26$, beim KJ-Überschuss $k_1/k_2 = 2·5$. Anilin wird also unbedingt schneller bromiert als Phenol und dessen Substitutionsprodukte.

Bromwasser, Phenol, Anilin.

Nach den Angaben der oben bezeichneten Tabellen war es besonders interessant, die Verteilung des Bromwassers zwischen Phenol und Anilin zu bestimmen, indem zu erwarten war, dass der grösste Teil des Broms auf die Bromierung des Anilins verbraucht wird. Eine für diesen Fall passende und genaue analytische Methode zu finden, ist wohl nicht leicht. Nach vergeblichen Versuchen, das überbleibende Phenol mit KOH und Trinitrobenzol als Indikator zu bestimmen (nach Bader[1]), indem auch Ausschüttelungsproben mit Äther oder Schwefelkohlenstoff nicht befriedigende Resultate ergaben, habe ich eine bis auf 1 bis 2% genaue Trennung des Phenols und Anilins dadurch erzielt, dass nach Abfiltrierung des ausgeschiedenen Tribromphenols und Tribromanilins die Lösung in eine Platinschale mit 25 ccm 30%iger Natronlauge versetzt und zwei bis drei Stunden lang unter Hinzufügen von Wasser auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Das Anilin wird dann mit Wasserdämpfen abgeführt, während Natriumphenolat, dessen Hydrolyse durch den hohen Überschuss von $NaOH$ zurückgedrängt wird, zurückbleibt. Die Lösung wurde nun angesäuert und in üblicher Weise mit Bromwasser titriert. Unter x_1 ist das mit Phenol reagierende Brom angegeben.

Tabelle 17.

Bromwasser, Phenol, Anilin.

Temperatur $= 25°$. $V = 100$ ccm.

Anilinüberschuss.

b	x_1	x_2	k_1/k_2
1	0·344	0·656	0·25
2	0·180	0·820	—
3	0·99	0·01	—

Versuche mit Phenolüberschuss ergaben schwankende und unsichere Zahlen: ihre genauere Bestimmung ist bereits im Gange. Jedenfalls, ist

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **31**.

es ganz sicher festgestellt, dass bei äquivalenten Mengen ca. $^2/_3$ des Broms dem Anilin und nur $^1/_3$ dem Phenol zugeführt wird. Auch zeigt das direkt bestimmte Verhältnis $\frac{K_{\text{Phenol}}}{K_{\text{Anilin}}} = 0.25$ eine so vollkommene Übereinstimmung mit dem aus den Tabellen 15 und 16 berechneten (denn $\frac{K_{KJ}}{K_{\text{Anilin}}}(1.26) : \frac{K_{KJ}}{K_{\text{Phenol}}}(5.0) = 0.25$), dass sie wohl zum Teil als Zufall — in anbetracht der Schwankungen der Zahlen — angesehen werden muss.

Der Einfluss der Temperatur auf die Verteilung des Broms.

Es wurden immer äquivalente Mengen *KJ* und der organischen Stoffe mit der äquivalenten Menge Bromwasser (10 ccm) versetzt unter den Bedingungen, die früher beschrieben worden sind, nur mit dem Unterschiede, dass die Lösung nicht auf 25°, sondern auf die unten angegebene Temperatur gebracht worden war.

Tabelle 18.

1 Äquiv. *Br* (10 ccm) + 1 Äquiv. *KJ* + 1 Äquiv. C_6H_5OH. V = 100 ccm.

Temperatur	x_1	x_2
4°	0·811	0·189
25°	0·753	0·247
40°	0·741	0·259
60°	0·660	0·340
80°	0·6275	0·3725
1 Äquiv. *Br* + 1 Äquiv. *KJ* + 1 Äquiv. $C_6H_5NH_2$.		
25°	0·544	0·458
40°	0·5166	0·4834
60°	0·4243	0·5757

In sämtlichen Fällen (denn denselben Gang weisen die für *o*- und *p*-C_6H_4BrOH gefundenen Zahlen auf) wird durch Temperaturerhöhung die Bromierung des organischen Körpers begünstigt, d. h. die Geschwindigkeit der Bromierung nimmt mit der Temperatur stärker als die der Jodverdrängung zu.

Die Verteilung des Broms zwischen Phenol und Anilin wird von der Temperatur sehr wenig beeinflusst.

Einfluss der Konzentration.

Damit die Versuche über den Konzentrationseinfluss direkt miteinander vergleichbar werden, muss folgendes beachtet werden: 1. es muss das Gesamtvolum unverändert = 100 ccm erhalten werden; 2. es muss nicht nur das Verhältnis des Phenols zu *KJ*, sondern das Verhältnis

sämtlicher reagierenden Stoffe, auch das des Broms, unverändert bleiben, damit in allen Fällen identische Produkte erhalten werden. Es sind deshalb die entsprechenden Versuche nach folgendem Schema ausgeführt worden:

Tabelle 19.

Temperatur 25°. V = 100 ccm.

	x_1	x_2
1 Äquiv. KJ + 1 Äquiv. C_6H_5OH + 10 ccm Br	0·753	0·247
2 Äquiv. KJ + 2 Äquiv. C_6H_5OH + 20 ccm Br	0·792	0·208
4 Äquiv. KJ + 4 Äquiv. C_6H_5OH + 40 ccm Br	0·853	0·147

In verdünnter Lösung erfolgt also die Bromierung des Phenols geschwinder als in konzentrierter.

Aus dem mitgeteilten Versuchsmaterial lassen sich einige Schlüsse ziehen, die, obwohl noch nicht mit ganzer Sicherheit begründet, doch ein gewisses Interesse beanspruchen können. Die ungeheuere Geschwindigkeit der Bromierung des Phenols und des Anilins, die schon der Geschwindigkeit der Ionenreaktionen nahe steht und von dem langsamen Verlaufe der Bromierung des Benzols, des Brombenzols, Nitrobenzols ganz verschieden ist, macht es wahrscheinlich, dass diese Reaktionsgeschwindigkeit mit der elektrolytischen Dissociation dieser Stoffe in Verbindung zu setzen ist. Angenommen, dass der Zerfall einer undissociierten Molekel in ihre Ionen eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, die im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Ionenreaktionen $Br + J'$ und $Br + C_6H_5O'$ schon von Gewicht ist, so wird die Geschwindigkeit der Bromierung und deshalb auch die resultierende Verteilung des Broms in erster Reihe durch die elektrolytische Dissociation der anwesenden Stoffe bedingt. Da der Dissociationsgrad eines so starken Elektrolyten, wie es das KJ ist, bei den kleinen von mir angewendeten Konzentrationen ($^1/_{10}$—$^1/_{20}$-norm.) von der Temperatur und von der Verdünnung nur wenig beeinflusst wird, so sollte die Verteilung des Broms der elektrolytischen Dissociation des Phenols und des Anilins parallel verlaufen. Berücksichtigt man, dass diese Elektrolyten bei steigender Temperatur und grosser Verdünnung immer stärker dissociiert werden, so ist zu erwarten, dass Temperaturerhöhung und Konzentrationsverminderung die Verteilung auf die Seite der Bromsubstitution verschieben werden. Dies wird durch sämtliche Versuche bestätigt. Es ist somit für diesen Fall ein Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und elektrolytischer Dissociation nachgewiesen[1]).

[1]) Es ist nicht uninteressant, dass in dem Falle Findlays (l. c.), wo $Pb(NO_3)_2$ schneller durch NaJ als durch Na_2SO_4 gefällt wird, NaJ auch stärker elektrolytisch dissociiert ist (Diese Zeitschr. **34**, 422. 1900). Vgl. auch M. Centnerszwer.

Selbstverständlich kann dieser Parallelismus nur für einen und denselben Stoff gelten; für verschiedene Stoffe wird die chemische Beschaffenheit des Ions von grösstem Einfluss sein. So wird Benzoësäure, die doch weit stärker als Phenol und Anilin dissociiert ist, viel langsamer als diese bromiert. Auch für diesen Fall finden wir jedoch in der Litteratur Ratschläge, die für unsere Auffassung sprechen können. So wird angegeben, dass man Benzoësäure bromieren soll, indem man sie mit Brom und Wasser in einem eingeschmolzenen Rohr bei 100° erwärmt[1]). Das Wasser kann nur in der Weise seinen Einfluss ausüben, dass es ein Medium bildet, in welchem die beiden Stoffe dissociiert sind und dadurch reaktionsfähiger werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde der Mechanismus der bromübertragenden Wirkung des Jods auf die Dissociation des Bromjods und die bromierende Wirkung freier Bromatome zurückgeführt.

2. Es wurde die Bromierung des Benzols in Jodgegenwart als quadrimolekularer Vorgang gemäss der Gleichung:

$$C_6H_6 + 4Br = C_6H_5Br + HBr_3$$

verlaufend erkannt. Die Beteiligung der Bruchstücke der Molekel an der Reaktion kann also ebenso eine Vereinfachung, was bis jetzt ausschliesslich beobachtet wurde[2]), als auch eine Komplizierung und Erhöhung der Reaktionsordnung, wie dies bei der Bromsubstitution der Fall ist, verursachen.

3. Es wurde die katalytische Wirksamkeit einiger Bromüberträger in Geschwindigkeitskoëffizienten angegeben.

4. Es wurden die relativen Geschwindigkeiten „momentaner" Reaktionen für einige Fälle gemessen und für die Bromierung des Phenols, der Bromphenole und des Anilins ein Parallelismus der Reaktionsgeschwindigkeit mit der elektrolytischen Dissociation nachgewiesen.

O katalizie reakcyi między dwutlenkiem siarki a siarkowodorem. Chemik Polski 1, 921. Die hier angedeutete Hypothese wurde inzwischen von H. Euler (Diese Zeitschr. 36, 641. 1901) zu einer ausgedehnten Theorie ausgearbeitet. Es darf jedoch nicht geleugnet werden, dass durch die in jüngster Zeit veröffentlichten Beobachtungen L. Kahlenbergs (Journ. Phys. Chem. 6) die Zurückführung momentaner Reaktionen auf Ionenreaktionen nicht in allen Fällen notwendig und angemessen erscheint.

[1]) Beilstein, Handbuch II, 212.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 242.

Krakau, II. Chemisches Laboratorium der Jagell. Universität

Geschwindigkeit und Natur der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure.

Von

Theodore William Richards und **Wilfred Newsome Stull** [1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Harvard College.)

Während die rasche Einwirkung von Brom auf neutrale Oxalate wohlbekannt ist, besteht in der Litteratur keine Übereinstimmung darüber, ob Oxalsäure selbst durch dieses Halogen in wässeriger Lösung angegriffen wird. Wurtz [2]) behauptet, allerdings ohne sichere Grundlagen, dass eine Reaktion stattfindet, während Schönbein [3]) auf Grund einiger Versuche (die jedoch unzulänglich sind) dieser Behauptung widerspricht.

Es war darum jedenfalls angebracht, das Verhalten der genannten zwei Stoffe näher zu untersuchen. Überdies muss das Resultat von praktischem Wert sein, wie es auch ausfallen möge. Reagiert Brom thatsächlich auf Oxalsäure, so muss die Reaktion ein interessantes Licht auf den Zustand der gelösten Säure werfen; während, wenn keine Reaktion Platz greift, eine bequeme Methode für die Trennung von Brom und Chlor (welches rasch reagiert) geschaffen wäre.

Einige grobe Versuche genügten, um zu zeigen, dass Wurtz Recht hatte und nicht Schönbein. Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur reagieren die zwei Stoffe langsam auf einander, dagegen rasch bei höherer Temperatur. Schönbein muss dadurch irregeführt worden sein, dass bei 20° selbst nach vielen Minuten noch keine Abnahme der Intensität des Farbtones der Mischung zu bemerken ist.

Das Interesse, welches das Problem bietet, konzentriert sich zunächst in der Frage, ob Brom mit dem Ion C_2O_4'', oder dem Ion HC_2O_4', oder endlich mit der undissociierten Säure reagiert. Von der Thatsache

---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von A. Mittasch. Die Arbeit wird gleichzeitig veröffentlicht in den Proceedings of the American Academy of arts and sciences.

[2]) Dict. de Chim. **2**, 671.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **88**, 484 (1863).

aus, dass das Neutralsalz sofort oxydiert wird, schien die erste Möglichkeit den höchsten Grad der Wahrscheinlichkeit zu besitzen; aber die Ionenhypothese ist noch nicht so fest basiert, als dass sie ganz sichere Schlüsse erlaubte.

Die Oxalsäure, welche wir in unserer Untersuchung anwandten, wurde durch Umkrystallisieren aus Salzsäure und Wasser gereinigt. 10 g der festen Substanz hinterliessen bei Erhitzung in einer Platinschale keinen Rückstand. Das Brom wurde im wesentlichen nach einer der Methoden von Stas hergestellt und war ganz frei von allen Fremdstoffen, ausgenommen Wasser.

Um nacheinander gleiche Mengen von Brom für parallelgehende Versuche abmessen zu können, wurde eine beinahe gesättigte Lösung von Brom in eine (nachher geschlossene) Flasche gegossen und mittels eines Hebers zum Zweck der Abmessung in eine mit Glashahn versehene Pipette übergefüllt, und zwar in der Weise, dass das untere Ende der Pipette mit der Flasche in Verbindung stand. Der Stopfen der Flasche, die einzige Gummiverbindung am Apparat, wurde mit weichem Paraffin überzogen; ein Gemisch von Paraffin und geschmolzenem Gummi diente dazu, die Hähne einzufetten[1]). Aus der Pipette konnten nacheinander Mengen, die um weniger als 0·1 $^0/_0$ voneinander differierten, beliebig abgelassen werden.

Wenn die Lösung aus der Pipette ausgelassen wird, muss natürlich Luft einströmen und ihren Platz einnehmen. Wenn diese eindringende Luft zuvor durch eine Kugelröhre mit Wasser und einem Tropfen Brom strömt, so bleibt die Luft in der Flasche mit Brom gesättigt, ohne dass die Lösung eine Einbusse erleidet. Wird dieses Kugelrohr nicht angewendet, so muss die Eintrittsstelle der Luft so weit als möglich von dem Luftrohr der Pipette entfernt sein, welches dann die Flüssigkeit in der Flasche beinahe zu berühren hat.

Die letztere Anordnung entsprach, wie wir fanden, den Anforderungen der vorliegenden Untersuchung, da eine einzelne Versuchsreihe auf diese Weise mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden kann.

---

[1]) Diese Mischung, die dem einen von uns durch W. Ramsay vorgeschlagen wurde, hat sich in verschiedener Hinsicht als sehr brauchbar erwiesen. Sie wird hergestellt durch Schmelzen von reinem Gummi, dem man gleiche Mengen von hartem und weichem Paraffin zufügt; die flüchtigeren Bestandteile werden durch starkes Erhitzen entfernt. Bei zweckentsprechender Variierung der Gewichtsmengen kann man jeden erwünschten Festigkeitsgrad erzielen. Die Mischung kann heiss durch ein feines Tuch filtriert werden, um die unschmelzbaren Verunreinigungen zu entfernen.

Nachdem vielfach Luft hinzugetreten ist, wird die Lösung natürlich etwas verdünnter. In jeder Versuchsreihe wurden sorgfältige Bestimmungen der Stärke der Lösung ausgeführt: zuerst, bevor die Versuchsflasche gefüllt wurde, dann nachdem drei Flaschen angefüllt waren u. s. w., bis endlich alle beschickt waren, worauf zwei Schlussbestimmungen gemacht wurden.

Fig. 1 veranschaulicht die beschriebene Anordnung.

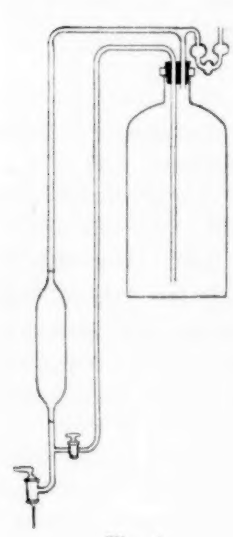


Fig. 1.

Das Versuchsverfahren bei der quantitativen Untersuchung der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure war folgendes: In eine Flasche mit Glasstopfen, die etwa 65 ccm fasste, wurde eine bestimmte Menge von einer Oxalsäurelösung eingeführt, worauf ein Pipetteninhalt Bromwasser hinzugelassen wurde. Der freibleibende Raum in der Flasche wurde sofort mit Glasperlen ausgefüllt, der Stopfen eingesetzt und die Flasche in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur innerhalb $^1/_{10}{}^0$ konstant gehalten wurde. Um jeden Verlust zu vermeiden, war der Stopfen mit der Gummi-Paraffinmischung eingefettet, wodurch ein hermetischer Verschluss der reagierenden Flüssigkeiten erzielt wird. Die genannte Mischung wurde nicht merklich angegriffen. Es ist notwendig, die Flaschen vollständig zu füllen, denn wenn ein freier Raum über der Flüssigkeit gelassen wird, so dringt Bromdampf in diesen Raum und verursacht eine erhebliche Änderung der Konzentration der Lösung. Nachdem eine bestimmte Zeit verstrichen war, wurde die Flasche aus dem Thermostaten genommen und der Inhalt mit einer Lösung von Jodkalium versetzt; das freigemachte Jod wurde mit Natriumthiosulfat titriert. Der Thermostat war mit einem schwarzen Tuch bedeckt, um eine Reaktion zwischen Brom und Wasser zu verhüten, obgleich, wie weiter unten ausgeführt werden soll, diese Vorsichtsmassregel nur bei höheren Temperaturen nötig war.

Obschon nur eine geringe Wahrscheinlichkeit vorlag, dass die Reaktion umkehrbar sei, erschien es doch ratsam, diese Frage experimentell zu entscheiden. Zu diesem Zwecke wurde der Betrag der Reaktion von Brom auf eine wässerige Oxalsäurelösung verglichen mit dem Betrag der Umsetzung, die das Brom in einer eben solchen, jedoch mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung hervorrief. In jedem Falle waren

dieselben Mengen von Brom und Oxalsäure anwesend; die Versuchsdauer betrug eine Stunde. Das zurückbleibende Brom in der mit Kohlensäure gesättigten Lösung war äquivalent 10·29 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung, während bei Abwesenheit von Kohlendioxyd 10·31 ccm verbraucht wurden. Die Reaktion ist also, wie man deutlich sieht, nicht umkehrbar.

Dass Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht in grösserem Umfange auf Wasser einwirkt, wird durch folgendes Experiment gezeigt. Drei Flaschen, mit Bromlösung gefüllt, die je 17·97 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat entsprach, wurden fest verschlossen und in einem Thermostaten bei 23° unter dem Einfluss des zerstreuten Tageslichtes gehalten. Nach vier Stunden wurde der Inhalt mit Jodkalium versetzt und das freie Jod titriert. Die gefundenen Jodmengen entsprachen bezw. 17·95 — 17·96 — 17·98 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat. Der Durchschnittswert 17·96 ist von dem vorher gefundenen Titer praktisch nicht verschieden. Für die Zwecke dieser Untersuchung können wir darum die Reaktion zwischen Brom und Wasser vernachlässigen. Dass diese Reaktion etwa durch die gleichzeitig stattfindende Einwirkung von Brom auf Oxalsäure katalytisch beeinflusst würde, ist nur wenig wahrscheinlich.

I. Die unkorrigierte Zeitkurve.

In der ersten Versuchsreihe wurde ein grosser Überschuss von Oxalsäure angewendet, um deren Konzentration praktisch konstant zu erhalten. Wenn sich keine störenden Einflüsse während des Vorganges geltend machen, so muss dann die Geschwindigkeit der Reaktion in einem beliebigen Augenblick der ersten Potenz der Bromkonzentration proportional sein. Die angewandten Mengen betrugen 1·496 g Oxalsäure und 0·1375 g Brom in 48·3 ccm. Die Temperatur war 23·0°.

Versuchsreihe I.

Nr.	Reaktionszeit in Min.	Unverbrauchtes Brom in g	Verbrauchtes Brom in g
1	10	0·0976	0·0399
2	20	0·0864	0·0511
3	30	0·0794	0·0581
4	45	0·0718	0·0657
5	90	0·0534	0·0841
6	120	0·0475	0·0900
7	180	0·0371	0·1004
8	240	0·0303	0·1072
9	300	0·0238	0·1137
10	360	0·0192	0·1183
11	1290	0·0013	0·1362

Es ist deutlich zu sehen, dass die Geschwindigkeit mit der Zeit rascher abnimmt, als man behufs einer einfachen Interpretation der Ergebnisse erwarten sollte. Es war darum nötig, den Vorgang zu studieren, indem abwechselnd jeder Faktor, welcher den Betrag der Umsetzung beeinflussen könnte, variiert wurde, um die Ursache der Anomalie aufzufinden.

II. Die Wirkung veränderter Oxalsäurekonzentration.

In der folgenden Versuchsreihe variiert die Menge der vorhandenen Oxalsäure von 0·0587—4·112 g in 63·3 ccm, während in jedem Falle derselbe Betrag von Brom (0·1601 g) ursprünglich anwesend war. Die Reaktionszeit betrug stets 60 Minuten.

Nr.	Gewicht der Oxalsäure in 63·3 ccm Lösung	Unverbrauchtes Brom in g	Verbrauchtes Brom in g
12	0·0587	0·1003	0·0598
13	0·1175	0·0909	0·0692
14	0·2937	0·0812	0·0789
15	0·5873	0·0763	0·0838
16	0·8810	0·0738	0·0863
17	1·1746	0·0732	0·0869
18	1·4682	0·0726	0·0875
19	1·7619	0·0718	0·0883
20	2·0556	0·0718	0·0883
21	2·3492	0·0718	0·0883
22	2·5700	0·0728	0·0873
23	4·1120	0·0752	0·0849

Die Zahlen lassen scharf die Thatsache erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Oxalsäurekonzentration nicht unbegrenzt wächst, sondern oberhalb eines Punktes, der 3 $^0/_0$ Oxalsäure entspricht, abnimmt. Innerhalb eines beträchtlichen Intervalles, zwischen den Konzentrationen 1—5 $^0/_0$ Oxalsäure, verändert sich die Geschwindigkeit kaum merklich.

Nach Kohlrausch und Holborn[1]) beträgt die spezifische Leitfähigkeit einer 3·5 $^0/_0$igen Lösung von Oxalsäure 508 ($= k.10^4{}_{18^0}$), während eine 7 $^0/_0$ige Lösung die Leitfähigkeit 783 besitzt. Die Zusammenstellung dieser Data mit unseren, die Reaktionsgeschwindigkeit von Brom und Oxalsäure betreffenden Beobachtungen liefert einen neuen Beweis, dass es das Ion C_2O_4'' ist, welches durch Brom angegriffen wird[2]). Die nachstehenden Ausführungen sollen diesen Punkt klar machen.

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte 1898, S. 157.

[2]) F. R. Fraprie hat später in diesem Laboratorium beobachtet, dass, wäh-

Folgende zwei Gleichungen geben die Gleichgewichte wieder, welche nebeneinander in der Oxalsäurelösung bestehen können.

$$(COO)_2'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows (COOH)_2 \quad (1)$$

$$(COO)_2H' + H^{\cdot} \rightleftarrows (COOH)_2. \quad (2)$$

Ist C die Konzentration des Ions C_2O_4'', C_1 die Konzentration des Ions C_2O_4H', C_2 die des Wasserstoffions und C_3 die der undissociierten Säure, so verlangt das Massenwirkungsgesetz folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$C.C_2^2 = K.C_3 \quad \text{oder} \quad C = K\frac{C_3}{C_2^2} \quad (3)$$

$$C_1.C_2 = K.C_3 \quad \text{oder} \quad C_1 = K\frac{C_3}{C_2}. \quad (4)$$

Die Konzentration des einfach geladenen Oxalsäureions ändert sich mithin umgekehrt mit der $H^{\cdot}$-Konzentration, während das mit zwei Ladungen versehene Ion $(COO)_2''$ sich umgekehrt mit dem Quadrat der H-Konzentration ändert. Man darf hieraus schliessen, dass die unterdrückende Wirkung des Wasserstoffions sich dem doppelt geladenen Oxalsäureion gegenüber in weit stärkerem Masse geltend macht als dem einfach geladenen. Es ist darnach eine maximale Konzentration des C_2O_4''-Ions bei mässiger Konzentration der Oxalsäure zu erwarten, und da ein solches Maximum bei der Einwirkung des Broms auf Oxalsäure gefunden wird, so dürfen wir annehmen, dass die Wirkung des Broms sich auf die Gruppe C_2O_4'' erstreckt.

III. Die Wirkung von Fremdstoffen.

Es war von Interesse, unsere Schlüsse noch weiterhin zu prüfen durch Zufügung verschiedener Fremdstoffe, die die Ionisierung der Oxalsäure beeinflussen können. Zu diesem Zwecke wurden Chlorwasserstoff und Natriumacetat verwendet, und zwar als Mittel, die Konzentration des $H^{\cdot}$-Ions anwachsen, bezw. abnehmen zu lassen. Jede der betreffenden Lösungen hatte ein Volum von 58·3 ccm und enthielt 1·496 g Oxalsäure und 0·1375 g Br. Jeden Versuch liessen wir zwei Stunden lang gehen; die Temperatur betrug 23·0°.

Beide Substanzen (HCl und Natriumacetat) wirken, wie ersichtlich, in Übereinstimmung mit unserer Hypothese. Chlorwasserstoff verzögert

---

rend Alkalioxalate leicht K_2PtCl_6 zu K_2PtCl_4 reduzieren, Oxalsäurelösung (frei von Alkali) diese Reduktion nur langsam (wenn überhaupt) bewirkt. Es ist dies ein weiterer Fall, dass das Ion der Oxalsäure die aktive Gruppe bildet.

Versuchsreihe III.

Nr.	Zugefügter Fremdstoff	Menge des in zwei Stunden verbrauchten Broms
24.	—	0·0942 g
25.	0·34 g *HCl*	0·0642
26.	3·4 g *HCl*	0·0029
27.	1 g Natriumacetat [1])	0·1128
28.	Natriumhydroxyd zur Neutralisation	0·1375 (Gesamtmenge)

die Reaktion, Natriumacetat beschleunigt sie. Es ist beachtenswert, dass der verzögernde Einfluss der Säure in stärkerem Masse zunimmt, als ihre Konzentration, und wenn wir das jeweils vorhandene $H^{\cdot}$-Ion in Rechnung ziehen, so scheint es wohl möglich, dass eine quadratische Beziehung herrscht, wie sie die Theorie verlangt. Über einen anderen störenden Einfluss wird im folgenden noch berichtet werden.

Diese Beobachtungen wurden durch Wiederholung der Versuche mit verdünnteren Lösungen bestätigt; diese Versuche brauchen jedoch nicht wiedergegeben zu werden, da sie kein neues Licht auf das Problem werfen. Schwefelsäure wirkte analog wie Salzsäure.

Es war nun von Interesse, festzustellen, ob die ursprüngliche Zeitkurve unter Berücksichtigung der zunehmenden Konzentration des Wasserstoffions, wie sie durch die Ersetzung der Gruppe C_2O_4'' durch Brom als Anion hervorgerufen wird, korrigiert werden könne. Eine vorläufige Berechnung führte sofort zu dem Schlusse, dass die geringe Zunahme des Wasserstoffions keineswegs verantwortlich gemacht werden kann für die überaus rasche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der ersten Versuchsreihe. Es schien darum möglich, dass Bromwasserstoff eine spezifische Wirkung ausüben könnte, und vorläufige Versuche zeigten, dass dies thatsächlich in überraschend hohem Masse der Fall ist. 0·0008 Mol Bromwasserstoff im Liter verursachten dieselbe Hemmung im Fortschritt der Reaktion wie 0·01 Mol Chlorwasserstoff.

Es ist demnach klar, dass die Zunahme des anwesenden Bromwasserstoffs die Ursache der abnormen Reaktionsverzögerung, welche die ursprüngliche Zeitkurve zeigt, sein muss. Aber in welcher Weise kann der genannte Stoff diese Wirkung hervorbringen?

Unsere nächste Aufgabe war, die Einwirkung von Bromwasserstoff in verschiedenen Konzentrationen zu untersuchen.

---

[1]) Es ist nicht unmöglich, dass das Acetation selbst durch Brom in geringem Grade angegriffen wird; eine weitgehende Einwirkung ist aber bei der angewandten niedrigen Temperatur unwahrscheinlich.

IV. Die Wirkung von Bromwasserstoff.

Die folgenden Versuchsreihen geben eine Grundlage für zuverlässigere Schlüsse betreffs der Wirkung von Bromwasserstoff. Reihe IV ist nur eine Wiederholung von I, mit einer etwas verdünnteren Oxalsäurelösung. Reihe V wurde ausgeführt mit einigen Zentigrammen von Bromwasserstoff, Reihe VI mit ungefähr dem zweifachen Betrage. In jeder Reihe war das Gesamtvolum = 59·30 ccm, mit einem anfänglichen Gehalt von 1·495 g wasserfreier Oxalsäure und 0·1536 g nichtionisiertem Brom.

Wie vorher betrug die Temperatur immer 23·0°.

Versuchsreihe IV.

Nr.	Reaktionszeit	Unverbrauchtes Brom	Verbrauchtes Brom
34	10 Min.	0·1091 g	0·0445 g
35	20	0·0970	0·0566
36	30	0·0899	0·0637
37	45	0·0801	0·0735
38	60	0·0720	0·0816
39	120	0·0528	0·1008
40	180	0·0394	0·1142
41	240	0·0315	0·1221
42	300	0·0257	0·1279
43	360	0·0205	0·1331
44	420	0·0179	0·1357

Versuchsreihe V mit 0·0675 g *HBr*.

Nr.	Reaktionszeit	Unverbrauchtes Brom	Verbrauchtes Brom
45	30 Min.	0·1249 g	0·0286 g
46	60	0·1080	0·0456
47	180	0·0741	0·0795
48	300	0·0536	0·1000

Versuchsreihe VI mit 0·148 g *HBr*.

Nr.	Reaktionszeit	Unverbrauchtes Brom	Verbrauchtes Brom
49	10 Min.	0·1476 g	0·0060 g
50	30	0·1410	0·0126
51	45	0·1360	0·0176
52	60	0·1315	0·0221
53	120	0·1161	0·0375
54	180	0·1039	0·0497
55	240	0·0944	0·0592
56	300	0·0846	0·0690
57	360	0·0779	0·0757
58	420	0·0729	0·0807

Die Resultate dieser Tabellen finden sich graphisch wiedergegeben in Fig. 2. Die Zeit (in Minuten) ist vertikal aufgetragen, die Menge des zurückbleibenden Broms horizontal von rechts nach links. Die

rechts liegende Kurve repräsentiert Versuchsreihe IV, die mittlere die Reihe V und die linke die Reihe VI.

Bei diesen Versuchen war die Menge von Oxalsäure (gegen 2·5 Gewichtsprozente) so gewählt, dass ihre Konzentration (d. h. die Konzentration ihres reagierenden Bestandteils) während der Reaktion praktisch konstant blieb. In der zweiten Versuchsreihe war gefunden worden, dass die Lösung einen Betrag von 1—5 % Oxalsäure enthalten kann, ohne dass eine erhebliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt.

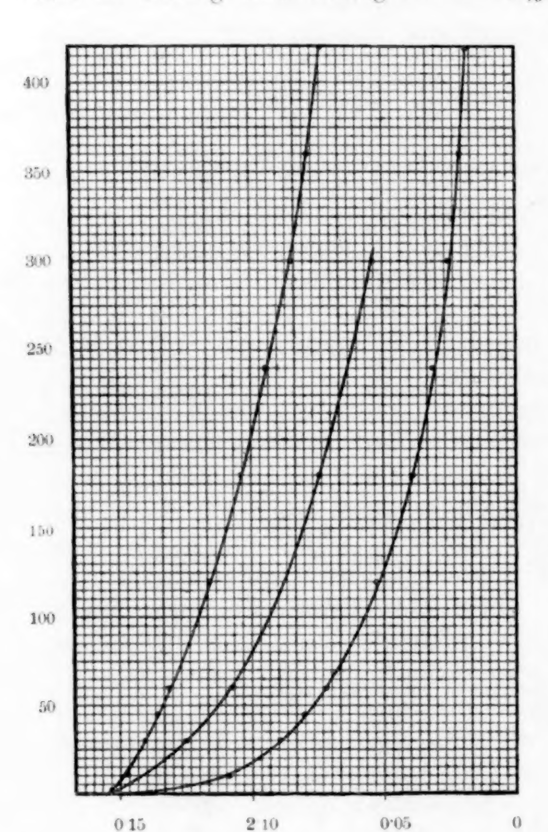


Fig. 2.

Es müssen daher die Eigentümlichkeiten, die durch diese Kurven zum Ausdruck gebracht werden, ganz und gar auf die Anwesenheit veränderlicher Mengen von Bromwasserstoff und Brom zurückzuführen sein. Der ungemein starke verzögernde Einfluss des Bromwasserstoffs ist ohne weitere Berechnungen klar, und ebenso zeigt sich, dass, je grösser die anfängliche Menge von Bromwasserstoff ist, desto geringer die während der Reaktion erfolgende Abnahme der Geschwindigkeit ist.

So tritt in der Reihe IV die konvexe Krümmung stark hervor, während in dem Falle der Reihe VI die Kurve nur wenig gekrümmt ist. Es erhebt sich nun sofort die Frage: Würde, wenn die Wirkung des Bromwasserstoffs eliminiert würde, die Reaktion sich zu einer monomolekularen gestalten, die lediglich von der Konzentration des Broms abhinge? Die vorliegenden Resultate liefern die Data für die Beantwortung dieser Frage.

Eine annähernde Schätzung der Reaktionsgeschwindigkeit in einem

Punkte irgend einer dieser Kurven kann man erhalten, wenn man eine Tangente an die sorgfältig gezogene Kurve legt und die Ordinate (oder den Betrag von Brom, der einer gegebenen Zeit entspricht) aufzeichnet. Es geschah dies von jedem der Autoren in unabhängiger Weise, und die Werte, die auf diese Weise gefunden wurden, stimmen im wesentlichen miteinander überein. Die Durchschnittswerte von einigen Reihen solcher Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, zusammen mit den in jedem Falle anwesenden Mengen von Bromwasserstoff und Brom. Das Zeitintervall wurde durchgängig auf 5 Minuten herabgesetzt. Die verschiedenen Punkte sind in der Weise bezeichnet, dass die Versuchsreihe und die vom Beginn der Reaktion gerechnete Zeit angegeben sind; daher können sie alle leicht auf das Diagramm bezogen werden, obgleich natürlich die wirklichen Kurven, von denen die Ablesungen genommen sind, in einem viel grösseren Massstabe gezeichnet waren. Die letzte Spalte enthält eine Funktion, welche konstant sein müsste, wenn die Geschwindigkeit direkt proportional der Konzentration des Broms und umgekehrt proportional der Konzentration des Bromwasserstoffs wäre.

Zusammenstellung der auf die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglichen Data.

Bezeichnung: Versuchsreihe und Zahl der Minuten	(a) Bromverbrauch in 5 Min. (mg)	(b) Vorhandener Bromwasserstoff (mg)	(c) Unverbrauchtes Brom (mg)	$\frac{a \cdot b}{c}$
IV 24	4·0	60	94	2·6
IV 37	3·0	71	84	2·6
IV 52	2·4	79	76	2·5
IV 95	1·52	95	58	2·5
IV 105	1·40	98	56	2·5
IV 180	0·83	115	39	2·4
IV 240	0·58	124	32	2·2
IV 360	0·25	134	18	1·9
V 30	3·5	98	124	2·7
V 89	1·7	124	98	2·1
V 123	1·3	134	87	2·0
V 180	1·0	148	74	2·0
VI 52	1·6	168	134	2·0
VI 270	0·76	213	89	1·8

Berücksichtigt man die komplizierten Verhältnisse, die hinsichtlich der Dissociation des Bromwasserstoffs vorliegen, so wirkt es nicht überraschend, dass eine scharf definierte mathematische Beziehung nicht zu Tage tritt. Nichtsdestoweniger ist zu erkennen, dass die verlangte Konstanz der empirischen Funktion $\frac{a \cdot b}{c}$ nahe erfüllt ist. In einem so kom-

plizierten Falle wie diesem besteht die sicherste Methode, die Ursachen der Veränderung festzustellen, darin, dass man eine Variable auf einmal eliminiert, und nicht darin, dass man den Reaktionsverlauf in einem einfachen Ausdruck mathematisch zu formulieren sucht. Die Bedingungen, unter welchen unsere Versuche angestellt wurden, waren derart, dass eine solche Behandlungsweise in diesem Falle möglich ist.

Man hat Grund, anzunehmen, dass die Wirkung des Bromwasserstoffs eliminiert wird, wenn wir Reaktionsgeschwindigkeiten in solchen Lösungen vergleichen, die gleiche Konzentrationen von Bromwasserstoff enthalten. Sicher kann zwar die Ursache der verzögernden Wirkung dieses Stoffes von Einfluss sein auf seine wirksame Konzentration, jedoch eine erste Annäherung lässt sich wohl auf diesem Wege erzielen. Wir müssen dann erwarten, dass die noch bleibende Differenz in dem Betrag der Umsetzung auf das Brom allein zurückzuführen ist; und darnach muss sich auffinden lassen, zu welcher Ordnung die Bromreaktion gehört.

Man sieht leicht, dass Reihe IV 124 mg HBr nach 240 Minuten enthielt, Reihe V denselben Betrag nach 89 Minuten. Nun waren die in beiden Fällen vorhandenen Mengen Brom 32, bezw. 98 mg, während die Geschwindigkeiten 0·58, bezw. 1·7 betrugen. Diese Zahlen sind einander so nahe proportional, dass sie deutlich eine monomolekulare Reaktion anzeigen, deren Geschwindigkeit von der Konzentration des Broms allein abhängt. Die entsprechenden Werte für $\frac{a\,.\,b}{c}$ sind 2·2 und 2·1 und zeigen natürlich dieselbe Beziehung. Um einen weiteren Beleg zu erhalten, kann man die Werte, die 98 und 134 mg HBr entsprechen, in Vergleich setzen; auch hier sind die „Konstanten" wirklich gleich.

Die einfachste Erklärung dieser Ergebnisse besteht darin, dem Bromwasserstoff eine katalytisch verzögernde Wirkung zuzuschreiben. Das wäre allerdings mehr eine Klassifikation als eine Erklärung, doch ist ja überhaupt der Mechanismus katalytischer Vorgänge noch in Dunkel gehüllt.

In Fällen wie der vorliegende, wo gewisse Nebeneinflüsse schwer zu erklären sind, müssen alle brauchbaren Mittel zur Bestimmung der Reaktionsordnung herangezogen werden. Die anderen Hauptmethoden, welche vorgeschlagen worden sind, sind die beiden von van't Hoff[1], wonach die Gleichung für jede Ordnung durchgerechnet wird, oder die bei verschiedener Verdünnung beobachteten Umsetzungen verglichen

[1] Vorlesungen über physikalische und theoretische Chemie **1**, 193 (1898).

werden, und die „Isolationsmethode", die darin besteht, dass man alle reagierenden Stoffe mit Ausnahme eines einzigen in so grosser Konzentration anwendet, dass dieser allein während des Reaktionsverlaufes seine Konzentration merklich ändert[1]). Die ersten zwei Methoden sind zu kompliziert für den vorliegenden Fall, die letzte Methode wurde erfolglos angewendet. Wenn fünfzehn- oder zwanzigmal so viel Bromwasserstoff, als während der Reaktion gebildet wird, anfangs zu der Lösung hinzugesetzt wird, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit derart herabgesetzt, dass, um eine merkliche Reaktion zu Wege zu bringen, wir gezwungen waren, bei verhältnissmässig hohen Temperaturen zu arbeiten. Sogar bei 50° war die Geschwindigkeit noch ausserordentlich gering, und ein grosser Teil der Abnahme des Broms bei dieser Temperatur war, wie wir fanden, auf die Reaktion mit Wasser zurückzuführen, gemäss der Gleichung: $2H_2O + 2Br_2 = O_2 + 4HBr$. Man könnte meinen, dass wir die Geschwindigkeit dieser letzteren Reaktion hätten ermitteln und durch Abzug derselben statt der scheinbaren die wahre Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure feststellen können. Ein solches Verfahren wäre jedoch ziemlich unsicher, umsomehr, da wir nichts über die gegenseitige Beeinflussung der zwei Reaktionen wissen. Höchstwahrscheinlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit, die sich bei der Einwirkung von Wasser und Oxalsäure auf Brom zeigt, nicht identisch mit der Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten von Wasser-, Brom und Brom-Oxalsäure. Die Annahme einer solchen Gleichheit würde auf alle Fälle eine unbegründete sein. Da das Brom im Dunkeln und bei gewöhnlichen Temperaturen keine merkliche Einwirkung auf Wasser zeigt, so fällt jedoch dieser Einwand dem Hauptteil unserer Untersuchungen gegenüber nicht ins Gewicht.

Es ist nun von höchster Wichtigkeit, die Ursache der bemerkenswerten spezifischen Wirkung des Bromwasserstoffs zu bestimmen. Dass es sich um komplizierte Verhältnisse handelt, ist von vornherein klar. Wie schon ausgeführt, weist die geringe Einwirkung von Chlorwasserstoff darauf hin, dass die Zurückdrängung der Dissociation der Oxalsäure nicht die einzige Ursache der Erscheinung ist. Wenn man die Wirkung verschiedener Konzentrationen von Bromwasserstoff in Gegenwart gleicher Konzentrationen der anderen Stoffe vergleicht, so erkennt man, dass der verzögernde Einfluss rascher wächst als die Konzentra-

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch für allgem. Chemie **2**, 238 (1893). Weitere Behandlung dieser Fragen ist zu finden in den Arbeiten von A. A. Noyes, Diese Zeitschr. **18**, 118 (1895); **19**, 599 (1896), und T. S. Price, Diese Zeitschr. **27**, 479 (1898).

tion des Bromwasserstoffs. So gestatteten bei Anwesenheit von 88 mg Brom 65 mg Bromwasserstoff einen Umsatz von 3·3 mg, während 134 mg *HBr* denselben auf 1·3 herabsetzten (IV. 31 und V. 123). Eine Verdoppelung der Konzentration des Bromwasserstoffs verringert die Umsetzung um mehr als die Hälfte.

Wenn die Wirkung des Bromwasserstoffs katalytisch und dieser Reaktion allein eigentümlich ist, so müssen wir in anderen Fällen abweichende Wirkungen erwarten. Andererseits ist es möglich, dass der Bromwasserstoff sich mit einem Teil des Broms verbindet und so dasselbe ausser Wirkung setzt. Wenn so der Bromwasserstoff die Konzentration des wirksamen Broms herabsetzt, so muss dieselbe Wirkung in jeder anderen Beziehung (chemischen oder physikalischen) sich geltend machen; er müsste z. B. den Dampfdruck des Broms in Bromwasser herabmindern. Diese Folgerung war leicht zu prüfen, und wir fanden, dass die Thatsachen derselben Recht gaben.

Wird Bromwasserstoff zu einer wässerigen Lösung von Brom hinzugefügt, so nimmt die Intensität der Farbe in hohem Grade ab, die Lösung wird viel heller. Eine solche Farbänderung weist auf einen chemischen Vorgang hin. Dass der Dampfdruck der Lösung stark herabgesetzt war, wurde deutlich durch folgendes Experiment gezeigt.

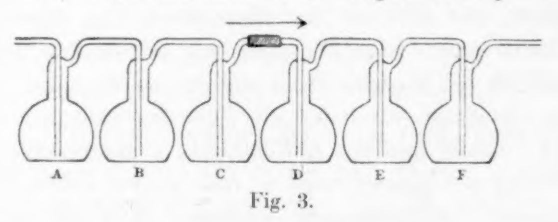


Fig. 3.

Sechs Gaswaschflaschen wurden hintereinander geschaltet und in die erste (*A*) wurde eine Lösung von Brom in Wasser eingeführt. Die zweite und die dritte Flasche enthielten eine Lösung von Jodkalium. In die vierte (*D*) wurde eine Bromlösung mit Bromwasserstoff gebracht, und die letzten zwei Flaschen wurden wieder mit Jodkaliumlösung gefüllt. Die Anordnung wird durch Fig. 3 veranschaulicht.

Durch diese Lösungen wurde Luft gesogen, und das in Freiheit gesetzte Jod in (*B*) und (*E*) wurde mit Thiosulfat titriert. In der Flasche (*B*) fanden wir freies Jod, äquivalent 22·80 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat, während die saure Lösung von Brom in (*D*) nur eine geringe Menge — äquivalent 2·50 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat — nach (*E*) abgegeben hatte. In (*C*) und (*F*) wurde kein freies Jod gefunden. Dieser Versuch wurde wiederholt, mit der Abänderung, dass die Luft zuerst durch die

Bromlösung mit Bromwasserstoff und dann durch die rein wässerige Lösung von Brom streichen musste. Die saure Bromlösung erlitt einen Verlust an Brom, der 2·10 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat entsprach, während die säurefreie Lösung den zehnfachen Betrag — äquivalent 21·00 ccm — verlor. Angewandt wurde eine fünfprozentige Bromwasserstofflösung. Es geht hieraus deutlich hervor, dass sich Bromwasserstoff in irgend einer Weise mit Brom verbindet. Eine Lösung von Bromkalium wirkte in gleichem Sinne.

Ähnliche Resultate hat Jakovkin[1]) bei seiner Untersuchung über die Verteilung von Brom zwischen Schwefelkohlenstoff und Bromlösungen erhalten. Er fand, dass sogar gelöste Chloride die Konzentration des freien Broms in geringem Grade herabsetzten, obgleich natürlich die Wirkung von Bromiden eine bedeutend stärkere war.

Diese Erscheinung muss auf der Bildung von Tribromiden in den Lösungen beruhen, und man hat guten Grund anzunehmen, dass diese stärker dissociiert sind als die Bromide, von denen sie stammen. Es kann darnach die verzögernde Wirkung von Bromwasserstoff im wesentlichen auf die Tendenz des Bromions, Brom zu addieren und so dieses ausser Wirkung zu setzen, zurückgeführt werden.

Die Einzelheiten der Wirkung von Brom auf Oxalsäure können darum durch folgendes Schema wiedergegeben werden, wobei die in Untersuchung stehende Hauptreaktion durch starken Druck hervorgehoben wird:

$$\begin{array}{lllll}
\boldsymbol{C_2O_4''} & \boldsymbol{+\,Br_2} & \boldsymbol{\rightarrow} & \boldsymbol{2Br'' + 2CO_2} \\
+ & \;\;+ & & \\
H^{\cdot} & +\,Br' & \rightleftarrows & HBr \\
+ & \;\;\downarrow\uparrow & & \\
H^{\cdot} & +\,Br_3' & \rightleftarrows & HBr_3 \\
\downarrow\uparrow & & & \\
H_2C_2O_4. & & &
\end{array}$$

Aber wie ist es möglich, diese komplizierte Reaktion in Einklang zu bringen mit dem einfachen mathematischen Ausdruck $\frac{a \,.\, b}{c}$, der, wie wir fanden, für mässige Verdünnungen annähernd gültig ist? Wenn wir durch fa[2]) die Konzentration des aktiven Broms, durch b die Gesamtkonzentration des Bromwasserstoffs und durch c die Gesamtmenge des Broms ausdrücken, so würde das Massenwirkungsgesetz zum mindesten einen so komplizierten Ausdruck fordern wie:

---

[1]) Diese Zeitschr. **20,** 19 (1896).

[2]) a stellt den Betrag der Umsetzung dar; das aktive Brom kann dann als eine Funktion dieser Umsetzung betrachtet werden.

$$(fa)^n \left[b - \frac{n_1}{n}(c - fa)\right]^{n_1} = k(c - fa)^{n_2}.$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass das Massenwirkungsgesetz in strenger Weise gilt, und dass der Tribromwasserstoff gleich stark dissociiert ist wie der Bromwasserstoff.

Qualitativ ist diese Gleichung sicher gültig: ein Anwachsen von c bewirkt thatsächlich eine Zunahme in a, wie es die Gleichung verlangt. Wenn alle n-Werte gleich der Einheit angenommen werden, so ist es klar, dass fa in stärkerem Masse wachsen muss als $c - fa$, wenn c zunimmt, und b konstant bleibt. Demgemäss muss c schneller wachsen als $c - fa$, und es ist nicht ganz unmöglich, dass für mittlere Konzentrationen die Verhältnisse sich so gestalten, dass $\frac{fa}{c} = k$, wie der Versuch annähernd zeigte.

Unter Berücksichtigung der vielen Nebenbeziehungen, welche durch das Reaktionsschema (trotz seiner Unvollständigkeit) wiedergegeben werden, und der nur annähernden Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, wenn es in gewöhnlicher Form auf Elektrolyte angewandt wird, erscheint es kaum der Mühe wert, einen präziseren mathematischen Ausdruck aufzustellen. Das, was oben ausgeführt ist, in Verbindung mit Thatsachen, die sich bei anderen Reaktionen gezeigt haben, und mit der bekannten Existenz von Polybromiden, scheint darauf hinzuweisen, dass die Wirkung des Bromwasserstoffs nicht notwendig der Klasse der katalytischen Vorgänge einzureihen ist; die auf der vorigen Seite gegebene Darstellung scheint eine genügende Erklärung zu liefern.

Zusammenfassung.

Die folgenden Sätze geben die Hauptresultate der vorliegenden Untersuchung wieder.

1. Bromwasser reagiert auf Oxalsäure langsam bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, rasch bei höheren Temperaturen.

2. Die Konzentration der Oxalsäure kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden, ohne die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich zu verändern.

3. Neutralisation oder die Zufügung von Salzen schwächerer Säuren beschleunigt die Reaktion in sehr hohem Masse.

4. Die Zugabe starker Säuren bewirkt eine Verzögerung der Reaktion.

5. Bromwasserstoff übt eine verzögernde Wirkung aus, die mehr als zehnmal so gross ist, als die von Chlorwasserstoff.

6. Der Dampfdruck von Brom in Bromwasser wird gleichfalls bedeutend herabgemindert durch Hinzufügung von Bromwasserstoff oder Bromiden.

7. Ziehen wir alle diese Thatsachen in Betracht, so ergiebt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der Hypothese über die elektrolytische Dissociation, dass die in Frage stehende Hauptreaktion wahrscheinlich die folgende ist: $C_2O_4'' + Br_2 \rightleftarrows 2Br' + 2CO_2$; dass aber diese Reaktion bedeutend verzögert wird in dem Masse, als die Reaktion fortschreitet, und zwar dadurch, dass gleichzeitig ein Teil des Broms durch Vereinigung mit dem in der Hauptreaktion gebildeten Bromion zu dem komplexen Ion Br_3 verbraucht und so die für die Hauptreaktion disponible Brommenge durch eine Nebenreaktion verringert wird.

Cambridge, Mass. U. S. A., 6. Juni 1902.

Über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Gemengen.

Von

Y. Osaka aus Tokio.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Göttingen.)

Für die Theorie der Lösungen, besonders in Hinsicht auf die Abweichungen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz ist ein Aufschluss darüber von Wichtigkeit, ob und in welchem Grade der osmotische Druck eines neutralen Stoffes durch gleichzeitige Anwesenheit von anderen Substanzen, speziell von Elektrolyten, geändert wird.

Von besonderem Interesse ist hier das Verhalten sehr verdünnter Lösungen; über einige Versuche zur möglichst genauen Gefrierpunktsbestimmung an solchen Lösungen soll hier berichtet werden.

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie von Hausrath[1]) beschrieben worden ist. Zur Aichung wurden Lösungen von Harnstoff und Chlornatrium untersucht und durch Vergleich mit den von Hausrath mitgeteilten Daten daraus der Aichfaktor berechnet. Bei einem Skalenabstand von 2·3 Metern entsprach ein Millimeter des kommutierten Ausschlags einer Temperaturdifferenz von 0·000135°.

Bei der Messung des Gefrierpunktes der Gemenge wurde eine Lösung des Nichtelektrolyten von bekannter Konzentration in beide Gefässe gebracht und die Lösung des Salzes hinzupipettiert. Es wurde also direkt gemessen die Gefrierpunktsdifferenz zwischen der Lösung des Nichtelektrolyten und derjenigen des Elektrolyten, und diese verglichen mit der Depression des reinen Elektrolyten. Bei der Berechnung der Depression des Gemenges war noch die Anbringung einer kleinen Korrektion erforderlich, da durch das Hinzupipettieren der Salzlösung die Konzentration des Nichtelektrolyten abnimmt.

Die Resultate der Versuche sind in folgenden Tabellen und Kurven mitgeteilt:

---

[1]) Dissertation Göttingen 1901.

Konzentration (Mol pro 1000 g Wasser)	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulardepression
Kaliumsulfat. Lösungsmittel: Wasser.		
	I.	
0·001172	0·00628°	5·33
0·002556	0·01346	5·26
0·003911	0·02043	5·23
0·005194	0·02692	5·18
0·006498	0·03301	5·08
0·007777	0·03920	5·04
	II.	
0·001919	0·01030°	5·37
0·003800	0·01976	5·20
0·005645	0·02898	5·13
0·007454	0·03790	5·09
0·009229	0·04630	5·02
0·010986	0·05471	4·98

Fig. 1.

Kaliumsulfat. Lösungsmittel: Mannitlösung (0·01028—0·00967-fach normal).

Konzentration	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulardepression
0·001925	0·01022	5·32
0·003815	0·01982	5·20
0·005666	0·02900	5·12
0·007482	0·03757	5·02
0·009257	0·04602	4·97
0·010995	0·05416	4·92

Kaliumsulfat. Lösungsmittel: Phenollösung (0·02425—0·02326-fach normal).

Konzentration (Mol pro 1000 g Wasser)	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulardepression
0·001709	0·00925°	5·41
0·003381	0·01768	5·23
0·005033	0·02553	5·07
0·006644	0·03275	4·93
0·008232	0·03958	4·81

Kaliumsulfat. Lösungsmittel: Phenollösung (0·02114—0·02030-fach normal).

Konzentration (Mol pro 1000 g Wasser)	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulardepression
0·001459	0·00801°	5·49
0·002900	0·01486	5·12
0·004318	0·02185	5·07
0·005711	0·02799	4·91
0·007083	0·03437	4·86

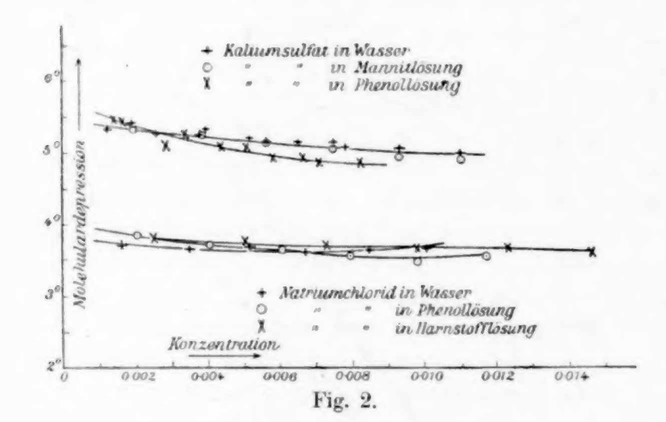


Fig. 2.

Natriumchlorid. Lösungsmittel: Wasser.

Konzentration (Mol pro 1000 g Wasser)	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulardepression
0·001778	0·00662°	3·72
0·003495	0·01274	3·64
0·005179	0·01878	3·63
0·006834	0·02438	3·57
0·008470	0·03037	3·59
0·010069	0·03646	3·61

Natriumchlorid. Lösungsmittel: Harnstofflösung (0·03595—0·03417-fach normal).

Konzentration (Mol pro 1000 g Wasser)	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulardepression
0·002545	0·00965°	3·79
0·005054	0·01864	3·69
0·007424	0·02737	3·69
0·009943	0·03600	3·62
0·012324	0·04413	3·58
0·014658	0·05234	3·57

Konzentration (Mol pro 1000 g Wasser)	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulardepression
Natriumchlorid. Lösungsmittel: Phenollösung (0·02617—0·02490-fach normal).		
0·002049	0·00780°	3·80
0·004064	0·01504	3·71
0·006046	0·02180	3·61
0·007993	0·02826	3·54
0·009909	0·03451	3·48
0·011789	0·04136	3·51

Es zeigt sich, dass im allgemeinen die Gefrierpunktserniedrigungen des Gemenges wenig verschieden sind von der Summe der Depressionen der Bestandteile. Erstere sind, soweit Unterschiede merklich sind, immer kleiner. Mannit und Harnstoff haben einen kaum merklichen Einfluss, grösser ist dagegen die Wirkung des Phenols.

Auffallend bleibt die Richtung der Abweichung. Die Erscheinungen der Löslichkeitsbeeinflussung bei Phenol und Kaliumsulfat[1]) würden eine Abweichung im umgekehrten Sinne, eine Vermehrung der Depression erwarten lassen. Denn sie weist auf eine Vermehrung des osmotischen Druckes des einen Bestandteils durch die Anwesenheit des anderen hin. Den zahlenmässigen Zusammenhang beider Erscheinungen geben die von Nernst[2]) abgeleiteten Formeln.

Wir können diese leicht für den Fall verallgemeinern, dass vier gelöste Molekelgattungen anwesend sind, das nicht dissociierte Salz, dessen Ionen und der Nichtelektrolyt. Wir wollen weiter die wahrscheinliche Annahme machen, dass die Einwirkung der elektrisch neutralen Molekülgattungen auf sich selbst und aufeinander Null ist. Dann geht die Formel (h) von Nernst für den Gefrierpunkt, in welcher c_1 sich auf das nicht dissociierte Salz, c_2 und c_3 auf seine Ionen bezieht, über in:

$$\frac{t\varrho}{RT_0^2} = c_1 + 2c_2 + 2\alpha_{12}c_1c_2 + (\alpha_2 + \alpha_{23})c_2^2.$$

Setzen wir den Elektrolyten in der Konzentration c_4 hinzu, so finden wir:

$$\frac{t_1\varrho}{RT_0^2} = c_1 + 2c_2 + c_4 + 2\alpha_{12}c_1c_2 + (\alpha_2 + \alpha_{23})c_2^2 + 2(\alpha_{34} + \alpha_{24})c_2c_4.$$

Der Gefrierpunkt des Gemenges wird sich also unterscheiden von der Summe der Gefrierpunkte der einzelnen Lösungen um eine Grösse Δ welche gegeben ist durch die Gleichung:

$$\frac{\Delta\varrho}{RT_0^2} = 2(\alpha_{34} + \alpha_{24})c_2c_4.$$

[1]) Rothmund und Wilsmore, Diese Zeitschr. **40**, 611 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **38**, 487 (1901).

Dies gilt für einen binären Elektrolyten.

Für Kaliumsulfat erhalten wir:

$$\frac{\Delta\varrho}{R T_0^2} = 2(\alpha_{34} + 2\,\alpha_{24})c_3 c_4.$$

Die Beobachtungen hatten bei Kaliumsulfat und Phenol die grösste Differenz ergeben, nämlich 0·0017°, und zwar eine Erniedrigung bei einer Konzentration des Kaliumsulfats von 0·008 und des Phenols von 0·022 Molen im Liter. Rechnen wir die Konzentrationen durch Division mit 55·5 auf die bei der theoretischen Ableitung vorausgesetzte Definition, d. h. auf die in ein Mol Lösungsmittel enthaltene Anzahl Mole des gelösten Stoffes um, so finden wir:

$$\alpha_{34} + 2\,\alpha_{24} = -160.$$

Aus den Löslichkeitsversuchen von Rothmund und Wilsmore würde dagegen folgen:

$$\alpha_{34} + 2\,\alpha_{24} = +25.$$

Nun sind freilich die Löslichkeitsversuche mit sehr konzentrierten Lösungen, die Gefrierpunktsbestimmungen mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführt worden. Das könnte aber keinenfalls einen Wechsel im Zeichen des Koëffizienten bedingen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass die Voraussetzung, die Dissociation werde durch den Zusatz des Nichtelektrolyten nicht beeinflusst, nicht erfüllt ist. Die Versuche über Löslichkeitsbeeinflussung hatten ja auch keine vollkommene Übereinstimmung ergeben, sondern auf die Vermutung einer Abnahme des Dissociationsgrades durch die Anwesenheit des Nichtelektrolyten geführt.

Theoretisch wichtig ist jedenfalls, dass die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt des Gemenges und der Summe der Gefrierpunkte der Bestandteile im allgemeinen klein ist. Man wird daraus den Schluss ziehen dürfen, dass die Einwirkung der Ionen eines Salzes auf das nicht dissociierte Salz ebenfalls klein ist, und demnach diese Wirkung nicht die wesentliche Ursache der Abweichung starker Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz sein kann.

Die Reaktion zwischen Kaliumpersulfat, Jodwasserstoff und phosphoriger Säure.

Ein Modell für Übertragungskatalyse.

Von

Wilhelm Federlin.

(Mit 36 Figuren im Text.)

Einleitung.

In vorliegender Arbeit, welche auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Dr. Luther von mir unternommen wurde, habe ich einen Beitrag zur Frage des unabhängigen Verlaufes mehrerer gleichzeitig stattfindender Reaktionen beibringen wollen, und zwar dergestalt, dass ich einen speziellen Fall einer Reaktion mit Folgereaktionen untersuchte.

Ein weitergehendes Interesse beansprucht der Fall insofern, als er ein künstliches Modell für eine Reaktionsbeschleunigung durch Zwischenreaktionen darstellt[1]).

Es handelt sich bei den von mir untersuchten Reaktionen um die drei Bestandteile H_3PO_3, $K_2S_2O_8$, KJ, zwischen denen folgende Vorgänge stattfinden. Phosphorige Säure wird von Persulfat mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit oxydiert, hingegen verläuft die Oxydation der phosphorigen Säure durch Jod mit messbarer Geschwindigkeit. Andererseits oxydiert Persulfat Jodwasserstoff zu Jod mit messbarer Geschwindigkeit.

Es war also vorauszusehen, dass man durch Zusatz von Jodwasserstoff zu einem Gemenge von H_3PO_3 und $K_2S_2O_8$ den an und für sich mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit verlaufenden Vorgang beschleunigen konnte. Vermische ich nun die drei Bestandteile H_3PO_3, KJ, $K_2S_2O_8$, so finden folgende Reaktionen nebeneinander statt: Erstens die Oxyda-

[1]) Für derartige Beschleunigungen schlägt Ostwald die Bezeichnung „Übertragungskatalyse“ vor, an Stelle des von Wagner (Diese Zeitschr. **28**, 33. 1899) gebrauchten Ausdrucks „Pseudokatalyse“.

tion des Jodions zu Jod durch Persulfat, und zweitens die Reduktion des Jods zu Jodion durch die phosphorige Säure. Das Jodion übernimmt also die Rolle des „Katalysators", da es auf die Reaktion $H_3PO_3—K_2S_2O_8$ beschleunigend einwirkt.

Die „katalytische Wirkung" besteht also in diesem Falle in einer gleichzeitigen Oxydation des Jodions zu Jod und Reduktion des Jods wiederum zu Jodion; es ist also gewissermassen in diesem Beispiel das Jodion der „Oxydationsüberträger", ganz in dem Sinne, wie man noch vor kurzer Zeit das Zustandekommen aller „Katalysen" erklärte. Ja, man ging noch weiter, man nahm diese Erklärung als sicher an, sobald es gelang, eines der vermutlichen Zwischenprodukte zu isolieren.

Gegenüber einer derartigen Verallgemeinerung hat Ostwald[1]) wiederholt betont, dass die Isolierung eines Zwischenproduktes wohl der Beweis für Nebenreaktionen sei, dass man aber keinesfalls daraus schliessen dürfe, dass die ganze Reaktion über dieses Zwischenprodukt verlaufe, und dass vielmehr noch „rein katalytische Wirkungen" stattfinden könnten.

Ostwald ist fernerhin der Ansicht, dass bei Annahme von Zwischenprodukten eine Erklärung der negativen Katalyse nicht möglich sei.

Ich glaube indes, dass der Zurückführung von Reaktionsverzögerungen auf Zwischenreaktionen nichts im Wege steht, und zwar erkläre ich mir dies auf folgende Weise:

Der negative Katalysator vermindert eventuell durch Bindung die Konzentrationen von spurenhaft vorhandenen Zwischenprodukten (im weitesten Sinne des Worts) der Reaktion und bewirkt hierdurch die zu Tage tretende Verzögerung[2]).

Die Beobachtungen von Bigelow[3]), betreffend die negativ katalytischen Wirkungen von organischen Substanzen auf die Sulfitoxydation könnte man sich z. B. auf die Art erklären, dass die Spuren vorhandenen Eisens oder Mangans (etwa aus dem Glase), welche durch Zwischenreaktionen die Oxydation des Sulfits beschleunigen, durch diese organischen Substanzen gebunden werden, und dass infolge hiervon die verzögernde Wirkung zustandekommt. Festgestellt ist inzwischen, dass die von Bigelow untersuchte Reaktion thatsächlich durch Eisen beschleunigt wird.

Es ist nun in vielen Fällen der Umweg über Zwischenreaktionen im höchsten Grade wahrscheinlich besonders bei den Reaktionen, bei welchen die Gesetze der chemischen Kinetik nur dann erfüllt sind, wenn

---

[1]) Grundriss der allgem. Chemie, S. 516.

[2]) Bredig und Müller von Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 258 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. **26**, 493 (1898).

man annimmt, dass nur der ionisierte, hydrolysierte oder undissociierte Anteil an der Reaktion teilnimmt und in dem Masse nachgebildet wird, wie sein Verbrauch stattfindet[1]).

Eine entscheidende Lösung der Frage kann nur dadurch herbeigeführt werden, was auch Ostwald immer wieder hervorhebt, wenn man sämtliche in Betracht kommenden Einzelreaktionen genau studiert, und die aus den einzelnen Versuchen berechnete Gesamtgeschwindigkeit mit der experimentell gefundenen übereinstimmend findet.

Eine Berechnung der Totalgeschwindigkeit kann nur unter der Voraussetzung erfolgen, dass man eine gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen untereinander ausschliesst und an dem Prinzip der unabhängigen Koëxistenz der Reaktionen festhält. Eine mangelhafte Übereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Gesamtgeschwindigkeit kann einerseits auf eine rein katalytische Wirkung, andererseits auf eine gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen zurückgeführt werden.

Die Voraussetzung, dass eine solche gegenseitige Beeinflussung nicht stattfindet, hat in vielen Fällen (bei Reaktionen mit Folge- und Gegenreaktionen) zu Resultaten geführt, die mit der Theorie übereinstimmen. Trotzdem ist eine mögliche Beeinflussung nicht von vornherein von der Hand zu weisen.

Versuche Kesslers[2]) und anderer, ferner die Aktivierungserscheinungen des Sauerstoffs haben gezeigt, dass zwei scheinbar unabhängig verlaufende Reaktionen sich doch gegenseitig „induzieren" können[3]) (induzieren im Sinne Kesslers gemeint). In dem von mir untersuchten Falle war eine solche Beeinflussung durchaus denkbar, da das Jod im status nascendi die phosphorige Säure mit grösserer Geschwindigkeit oxydieren, sowie das Jodion das Persulfat rascher reduzieren könnte.

Die Hauptfrage war nun die: Gegeben sind die Gesetze des zeitlichen Verlaufes:

I. der Reaktion $H_3PO_3—J$,

II. der Reaktion $K_2S_2O_8—KJ$,

III. der Reaktion $K_2S_2O_8—H_3PO_3$ (unmessbar langsam).

Findet eine Übereinstimmung der aus diesen gegebenen einzelnen Geschwindigkeiten berechneten Totalgeschwindigkeit mit der experimentell gefundenen statt, im Falle, dass alle drei Stoffe vermischt sind? Die

---

[1]) Vergl. auch Brode, Diese Zeitschr. **37**, 257 (1901).

[2]) Pogg. Ann. **118**, 119 (1863).

[3]) Über diesen Gegenstand wird demnächst eine Publikation von Luther und Schilow erfolgen.

Frage ist (auf Grund nachfolgender Versuche) im bejahenden Sinne zu beantworten.

Selbst bei allen Verschiebungen der einzelnen Geschwindigkeiten, sei es durch Temperatur, höhere Säurekonzentration, Katalysator, hat sich immer, wenn auch zunächst nur in groben Zügen, was an grossen Versuchsfehlern und einer mathematisch nicht präzisen Formel liegen mag, eine Antwort im bejahenden Sinne ergeben.

I. Methoden der quantitativen Untersuchungen.

a. Ausgangsprodukte.

1. Die phosphorige Säure, welche ich zu meinen Versuchen benutzt habe, war ein Präparat der Firma Kahlbaum, und ich habe die genannte Säure zwecks Reinigung umkrystallisiert. Den Gehalt der Lösungen habe ich mittels $HgCl_2$ gewichtsanalytisch bestimmt. Die Titer dieser Lösungen wurden auf diese Weise alle acht Tage kontrolliert und eventuell richtig gestellt.

2. Das Kaliumpersulfatpräparat war ebenfalls von Kahlbaum und wurde durch Krystallisation gereinigt. Der Gehalt der Lösungen wurde sowohl durch ausgeschiedenes Jod wie durch Oxydation von Ferrosulfat und Rücktitration mittels Permanganat bestimmt. Beide Methoden führten zu übereinstimmenden Resultaten. Die Lösungen wurden in gut verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt, vor Lichteinwirkungen geschützt und alle zwei Tage ihr Titer nachgesehen und eventuell berichtigt.

3. Das Jodkalium war ebenfalls von Kahlbaum bezogen, und nachdem ich mich überzeugt hatte, dass es keine Jodsäure enthielt, wurde es ohne vorherige Umkrystallisation verwendet. Ebenfalls wurden die Lösungen in vor Licht geschützten, gut mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossenen Flaschen aufbewahrt und, um eine etwaige Zersetzung derselben zu konstatieren, von Zeit zu Zeit mit Stärke geprüft. Da das Präparat immer fertig zur Verwendung vorhanden war, so wurde kein allzugrosser Vorrat von Lösungen hergestellt und öfters frische Lösungen benutzt.

b. Versuchsanordnung bei den Einzelreaktionen.

Sämtliche Versuche wurden, soweit nichts anderes angegeben wird, bei 25° im Thermostaten vorgenommen, und die Lösungen wurden vor dem Versuche daselbst vorgewärmt. Jede Versuchsreihe wurde durch Parallelversuche kontrolliert, und die in den Tabellen angegebenen Zahlen sind die Mittelwerte daraus.

Einzelreaktion $K_2S_2O_8-KJ$.

Die Resultate der schon von Price[1]) untersuchten Reaktion von Persulfat und Jodwasserstoff konnte ich insofern nicht benutzen, als seine Konzentrationen, bei welchen er arbeitete, zu gering waren.

Um eine möglichste Ineinanderschachtelung meiner Reaktion zu bewirken, musste ich hohe Konzentrationen verwenden, was natürlicherweise den Nachteil von Störungen des Reaktionsverlaufes in sich birgt. Durch die sehr begrenzte Löslichkeit des Kaliumpersulfats war nach dieser Richtung hin kein allzu grosser Spielraum vorhanden. An Stelle des Kaliumsalzes das Natriumsalz zu nehmen, war nicht ratsam, da sich dasselbe sehr leicht zersetzte.

Bei den Versuchen wurden Lösungen von H_3PO_3, KJ und H_2SO_4 von bestimmtem Titer, welche späterhin bei der Beschreibung der einzelnen Versuche genauer angegeben werden, verwendet. Die Mischung wurde in bestimmtem Verhältnis und genauer Reihenfolge ($K_2S_2O_8$, H_2O, H_2SO_4, KJ) bei allen verschiedenen Versuchsvariationen vorgenommen. Das Gemenge wurde auf kleine Flaschen verteilt, und zwar waren dieselben ihrer Grösse nach so gewählt, dass sie durch das Gesamtvolum der Mischung nahezu gefüllt waren. Dieses Vorgehen hatte den Zweck, die Fehler, welche durch Luft und Verflüchtigung des Jods eintreten konnten, soviel wie möglich zu beseitigen. Die jeweilig ausgeschiedenen Jodmengen wurden nun so bestimmt, dass 5 ccm der Mischung entnommen wurden und ihr Gehalt an Jod titrimetrisch durch $^1/_{100}$-norm. Natriumthiosulfat (Titer bezogen auf Jod) festgestellt wurde. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Titrationen betrugen zu Anfang der Reaktion eine Viertelstunde, späterhin eine halbe bis zwei Stunden.

Ferner möchte ich noch erwähnen, dass auch Versuche mit luftleer gepumpten Lösungen vorgenommen wurden, um die Wirkung des gelösten Luftsauerstoffs eventuell zu beseitigen, doch zeigte sich zwischen den Versuchsreihen der luftgesättigten und luftleeren Lösungen kein merklicher Unterschied. Die Reaktion ist schon, wie Price gefunden, eine der zweiten Ordnung, und durch alle meine Versuche hindurch hat sich dies bestätigt.

Jedoch treten hemmende Störungen auf, welches man an dem Gang der Konstanten sieht. Dies rührt von der verzögernden Wirkung des Jods her, welche Ostwald und Price nachgewiesen haben, und beruht wahrscheinlich in der Bildung der Trijodionen aus den einfachen Jodionen.

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 474 (1898).

Einzelreaktion H_3PO_3—J.

Die Reduktion des Jods durch phosphorige Säure verläuft selbst in saurer Lösung sehr langsam, und es war daher ebenfalls notwendig, starke Konzentrationen zu wählen. Die genauen Titerangaben der verwendeten Lösungen H_3PO_3, Jod in Jodkalium und H_2SO_4 werden später erfolgen. Die Jodlösungen waren durch Auflösung von Jod in Jodkalium hergestellt, und zwar waren immer die Konzentrationen so gewählt, wie sie später bei den kombinierten Versuchen wieder vorkommen.

Die Ausführung der Untersuchungen war nun der, bei der ersten beschriebenen Einzelreaktion vollständig analog nur mit den Unterschieden, dass erstens die Reihenfolge der Mischung folgende war: H_3PO_3, H_2O, H_2SO_4 und zum Schlusse Jod, und zweitens wurden die Versuche zum Teil in zugeschmolzenen Glasröhrchen vorgenommen, doch ergab sich ebenfalls zwischen der obenerwähnten Versuchsvornahme in kleinen Glasflaschen kein wesentlicher Unterschied. Die anfänglichen Zeiträume zwischen den verschiedenen, wiederum durch $^1/_{100}$-normales Natriumthiosulfat bewerkstelligten Jodbestimmungen betrugen eine Viertelstunde, während gegen Mitte und Ende der Reaktion grössere Zeitintervalle gewählt wurden.

Da die Reaktion vorher noch nicht untersucht worden war, so habe ich auch Versuche zur Ermittelung der Reaktionsordnung vorgenommen und gefunden, dass dieselbe nach den Gesetzen der zweiten Ordnung verläuft[1]).

Einzelreaktion H_3PO_3—$K_2S_2O_8$.

Die Versuchsanordnungen wurden bei dieser Reaktion in der gleichen Weise wie oben beobachtet. Die Reihenfolge der Mischung war folgende: H_3PO_3, H_2O, H_2SO_4 und $K_2S_2O_8$. Die Bestimmung des verschwundenen Persulfats gestaltete sich in diesem Falle schwieriger wegen der gleichzeitig anwesenden phosphorigen Säure.

Die entnommene Probe von 5 ccm wurde mit einer stark konzentrierten Lösung von Jodwasserstoff versetzt unter Hinzufügung von dem die Reaktion $K_2S_2O_8$—KJ stark beschleunigenden Katalysator $Fe + Cu$[2]). Die ausgeschiedenen Mengen Jod wurden sofort durch $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$ bestimmt, um dieselben der Einwirkung der phosphorigen Säure zu entziehen. Auf diese Weise war es möglich, eine wenn auch mit Fehlern behaftete Bestimmung des Persulfats auch bei Gegenwart von H_3PO_3 vorzunehmen.

---

[1]) Die Untersuchungen hierüber werde ich in einer neuen Arbeit veröffentlichen. [2]) Price, Loc. cit.

Nebenbei wurden noch Versuche angestellt (vgl. Tabelle 1), welche den Zweck hatten, durch Anbringung einer Korrektion diese Versuchsfehler soviel wie möglich zu beseitigen.

Tabelle 1.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Gefund. Jod	Soll Jod sein	Diff.
500	26·38	konzentriert	konzentriert	24·33	26·38	2·05
"	13·19	"	"	12·09	13·19	1·10
"	9·88	"	"	9·20	9·88	0·68
"	6·59	"	"	6·15	6·59	0·44
"	3·29	"	"	3·04	3·29	0·25
"	1·64	"	"	1·50	1·64	0·14

Fig. 1.

Zur Erläuterung der Tabelle 1 möchte ich mitteilen, dass dieselbe eine Bestimmung verschiedener Konzentrationen von Persulfat enthält, bei gleichzeitiger Anwesenheit von der bei meinen Versuchen vorkommenden Konzentrationen der phosphorigen Säure. Die Persulfatwerte wurden in der bekannten Weise einmal bei Abwesenheit und das andere Mal bei Anwesenheit der phosphorigen Säure bestimmt.

Der Unterschied zwischen den beiden Messungen ergab mir das durch die phosphorige Säure verschwundene Jod an. Diese Unterschiede wurden als Ordinaten und die jeweilig dazugehörigen Persulfatkonzentrationen als Abscissen aufgetragen. Auf diese Weise entstand eine Kurve, wie sie Fig. 1 darstellt. Hieraus konnte ich für beliebige Persulfatkonzentrationen das verschwundene Jod bestimmen.

Die bei den kombinierten Versuchen vorkommenden Persulfatwerte sind mit diesen Korrektionen versehen.

Die Reaktion H_3PO_3—$K_2S_2O_8$ verläuft unmessbar langsam, und es trat auch keine Beschleunigung durch die verschiedenen Versuchsvariationen (Temperaturerhöhung, Erhöhung der H_2SO_4-Konzentration etc.) ein, wovon ich mich durch vergleichende Versuche überzeugt habe.

c. Kombinierte Versuche.

Die titrimetrischen Messungen bestehen hier erstens in der Bestimmung des ausgeschiedenen Jods und zweitens des noch nicht verbrauchten Persulfats.

Die Reihenfolge der Mischung war so, dass Lösungen von bestimmtem Gehalt zusammengemengt wurden, und zwar kam zuerst H_3PO_3, dann $K_2S_2O_8$, H_2SO_4 und zum Schlusse KJ. Die Jodausscheidung wurde in der üblichen Weise durch $^1/_{100}$-norm. Natriumthiosulfat bestimmt. In derselben entnommenen Probe wurde nun ebenfalls der Gehalt von Persulfat, und zwar nach der oben beschriebenen Methode festgestellt.

Diese Versuchsanordnung, sowie Ausführung ist für alle kombinierten Reaktionen gültig.

d. Übereinstimmung der Parallelversuche.

Um zu zeigen, wie unabhängig voneinander vorgenommene willkürlich gewählte Versuchsreihen übereinstimmen, möchte ich von den drei Einzelreaktionen und der Kombination derselben Beispiele anführen.

Der eine der Versuche ist im Mai und der andere im Juli vorgenommen worden.

Die $[K_2S_2O_8]^1$- und $[K_2S_2O_8]^2$-Werte sind mit einer Korrektion von 1 ccm $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$ nach Tabelle 1 versehen.

Alle Titerangaben sind in $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$ gemacht und beziehen sich auf 5 ccm der Mischung.

Einzelversuch $K_2S_2O_8$—KJ.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod$_1$	Jod$_2$
0	13·19	28·45	71·43	0	—	—
0	—	—	„	$^1/_4$	2·13	2·19
0	—	—	„	$^1/_2$	3·80	3·84
0	—	—	„	1	6·30	6·24
0	—	—	„	$1^1/_2$	7·86	7·95
0	—	—	„	2	9·00	9·10
0	—	—	„	$3^1/_2$	11·28	11·28
0	—	—	„	4	11·60	11·76
0	—	—	„	$5^1/_2$	12·35	12·65

Einzelversuch H_3PO_3—J.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod$_1$	Zeit	Jod$_2$
500	0	28·45	71·43	19·40	0	19·40
—	0	—	„	16·49	$^1/_4$	16·65
—	0	—	„	14·35	$^1/_2$	14·27
—	0	—	„	12·18	$^3/_4$	12·19
—	0	—	„	10·65	1	10·40
—	0	—	„	2·70	3	2·64

Einzelversuch $K_2S_2O_8 - H_3PO_3$.

H_3PO_3	$[K_2S_2O_8]^1$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	$[K_2S_2O_8]^2$
500	13·19	0	71·43	0	13·19
—	12·90	0	„	$^1/_4$	12·72
—	13·05	0	„	1	12·80
—	13·20	0	„	2	12·80
—	12·89	0	„	4	12·70
—	13·02	0	„	5	13·30
—	12·92	0	„	7	12·75

Kombinierter Versuch.
Bestimmung von Jod und Persulfat in derselben Probe.

H_3PO_3	$[K_2S_2O_8]^1$	$[K_2S_2O_8]^2$	HJ	H_2SO_4	Jod$_1$	Jod$_2$	Zeit Stunden
500	13·19	13·19	28·45	71·43	—	—	0
—	8·01	8·35	—	—	4·59	4·55	$^1/_2$
—	4·89	5·17	—	—	5·42	5·39	1
—	3·13	3·73	—	—	5·09	5·05	$1^1/_2$
—	2·17	2·32	—	—	4·24	4·18	2
—	1·49	1·57	—	—	3·43	3·36	$2^1/_2$
—	1·01	0·83	—	—	2·62	2·95	3
—	0·34	0·48	—	—	0·92	0·87	4

Im allgemeinen kann man sagen, dass die Einzelwerte von den Mittelwerten eine Differenz oft bis zu 3% zeigen; hiervon sind die Endwerte der Persulfatbestimmungen ausgenommen. Die Fehler werden hier grösser, was durch die schwierigere Bestimmungsmethode bedingt ist.

II. Theoretischer Teil[1]).

Die Änderung der Jodkonzentration mit der Zeit $\frac{dJ}{dt}$ setzt sich zuzusammen aus der Änderung derselben durch die Reaktion Persulfat—Jodion $= \frac{dJ_1}{dt}$ und der Änderung durch die Reaktion Jod—phosphorige Säure $\frac{dJ_2}{dt}$.

Zusammengefasst also folgendermassen:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{dJ_1}{dt} + \frac{dJ_2}{dt}. \tag{1}$$

Die Reaktion Persulfat—Jodion verläuft nun nach der Gleichung der Reaktion zweiter Ordnung, was von Price[2]) nachgewiesen worden ist, und meine Versuche, wie schon erwähnt, bestätigen dies.

[1]) Die mathematischen Entwickelungen verdanke ich Herrn Dr. Luther.
[2]) Diese Zeitschr. **27**, 474 (1898).

$$+\frac{dJ_1}{dt} = K_1(P \times HJ). \tag{2}$$

P bedeutet die jeweilige Persulfatkonzentration.

Nach S. 570 ist ebenfalls die Reaktion H_3PO_3—Jod eine der zweiten Ordnung und verläuft analog nach dem Schema der Gleichung:

$$-\frac{dJ_2}{dt} = K_2(P_{,,,} \times J). \tag{3}$$

$P_{,,,}$ bedeutet die Konzentration der phosphorigen Säure.

Es ergiebt sich hieraus $P_{,,,}$ als Funktion von J durch folgende Umformung, wenn man in Rücksicht zieht, dass die Abnahme der Jodkonzentration bei der Reaktion mit phosphoriger Säure gleich ist der Abnahme dieser letzteren.

$$-\frac{dJ_2}{dt} = -\frac{dP_{,,,}}{dt} = K_2(P_{,,,} \times J). \tag{4}$$

Die beiden Seiten der Gleichung werden durch $P_{,,,}$ dividiert.

$$-\frac{dP_{,,,}}{dt}\,\frac{1}{P_{,,,}} = -\frac{d\ln P_{,,,}}{dt} = K_2 J, \tag{5}$$

oder:

$$\int\limits_{P_{,,,}=C}^{P_{,,,}} \ln P_{,,,} = -K_2 \int\limits_{t=0}^{t} J dt. \tag{6}$$

C bedeutet die Anfangskonzentration der phosphorigen Säure:

$$\ln P_{,,,} - \ln C = -K_2 \int\limits_{t=0}^{t} J dt. \tag{7}$$

Ich bringe $\ln C$ auf die andere Seite:

$$\ln P_{,,,} = \ln C - K_2 \int\limits_{t=0}^{t} J dt, \tag{8}$$

folglich:

$$P_{,,,} = C \cdot e^{-K_2 \int\limits_{t=0}^{t} J dt}. \tag{9}$$

Es bestehen ferner folgende Definitionsbeziehungen:

$$J + HJ = A \text{ (Anfangskonzentration des Jodions)}, \tag{10}$$

$$P + J + (C - P_{,,,}) = B \text{ (Anfangskonzentration des Persulfats)}. \tag{11}$$

Die Differentialgleichung der Änderung der Jodionkonzentration mit der Zeit nimmt also folgende Gestalt an:

$$\frac{dJ}{dt} = K_1(A - J)\left[B - J - \left(C - Ce^{-K_1 \int\limits_{t=0}^{t} J dt}\right)\right] - K_2\left(Ce^{-K_2 \int\limits_{t=0}^{t} J dt} \times J\right)$$

Die Gleichung vereinfacht sich etwas, wenn man die phosphorige Säure

in so grossem Überschuss nimmt, dass ihre Konzentration während des Reaktionsverlaufes praktisch konstant bleibt.

$$-\frac{dP_{,,,}}{dt} = K_2 \times C \times J, \tag{13}$$

woraus durch Umformung folgt:

$$C - P_{,,,} = K_2 C \int_{t=0}^{t} J dt. \tag{14}$$

Die Schlussgleichung nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\frac{dJ}{dt} = K_1 (A - J) \left[B - J - K_2 C \int_{t=0}^{t} J dt \right] - K_2 C . J. \tag{15}$$

Weder Gleichung (12) und (15) lassen sich, wie es scheint, in geschlossener Form integrieren. Eine Prüfung der Gleichung hätte in verschiedener Form vorgenommen werden können, aber wegen der Ungenauigkeit der einzelnen Werte wäre man doch zu keinem definitiven Urteil über ihre Genauigkeit gelangt.

Um nun einen möglichst vollständigen Vergleich des theoretischen und experimentellen Verlaufes der Gesamtreaktion zu ermöglichen, musste ich zur schrittweisen Berechnung, d. h. Summierung meine Zuflucht nehmen, und zwar dergestalt, dass ich für jede Viertelstunde aus den anfänglich vorhandenen Konzentrationen die Jodkonzentrationen berechnete.

Um aber systematische Fehler möglichst zu vermeiden, benutzte ich in den Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten die arithmethischen mittleren Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe.

Die Rechnung wurde dann folgendermassen ausgeführt.

Angenommen es sei:

J_0 die Anfangskonzentration,

J_e die Endkonzentration und

J die mittlere Konzentration während eines Zeitintervalles.

Dann ist:

$$J = J_0 + {}^1\!/_2 \Delta J \text{ (vgl. Fig. 2).} \tag{16}$$

Die gleichen Betrachtungen kann man nun ebenfalls auf das Persulfat ausdehnen:

$$P = P_0 + {}^1\!/_2 \Delta P, \tag{17}$$

wo ΔP die Abnahme der Persulfatkonzentration bedeutet.

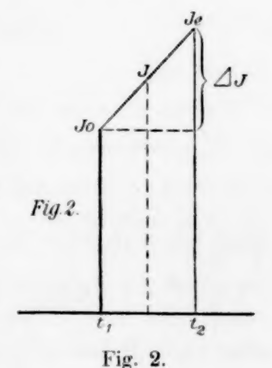


Fig. 2.

Die Abnahme der Konzentration des Persulfats in dem Zeitintervall (1/4 Stunde), verursacht durch die Oxydation des Jodwasserstoffs, ist also:

$$-\Delta P = K . P . (A - J), \tag{18}$$

oder:
$$2 (P_0 - P) = K . P (A - J).$$

Ich dividiere beide Seiten der Gleichung durch $2P$, folglich ist:

$$\frac{P_0}{P} - 1 = {}^1/_2 K (A - J),$$

oder:
$$P = \frac{P_0}{{}^1/_2 K (A - J) + 1}. \tag{19}$$

Die Konzentrationsabnahme des Persulfats ist fernerhin gleich der wirklichen Jodzunahme vermehrt um die Zunahme der Phosphorsäurekonzentration oder, was dasselbe ist, Abnahme der phosphorigen Säurekonzentration. Also: $-\Delta P = \Delta J - \Delta P_{'''}$. (20)

$\Delta P_{'''}$ lässt sich aber in folgender Gestalt schreiben:

$$-\Delta P_{'''} = K_2 . P_{'''} . J; \tag{21}$$

ferner ist:
$$P_{'''} = P^a_{'''} - {}^1/_2 \Delta P_{'''}, \tag{22}$$

wenn $P^a_{'''}$ die Anfangskonzentration der phosphorigen Säure bedeutet. Folglich ist nun:

$$-\Delta P_{'''} = (P^a_{'''} - {}^1/_2 \Delta P_{'''}) . K_2 J. \tag{23}$$

Ich löse die Klammer auf:

$$-\Delta P_{'''} = P^a_{'''} . K_2 . J - {}^1/_2 \Delta P_{'''} K_2 J,$$

$$-\Delta P_{'''} + {}^1/_2 \Delta P_{'''} K_2 J = P^a_{'''} . K_2 . J,$$

$$-\Delta P_{'''} ({}^1/_2 K_2 J - 1) = P^a_{'''} . K_2 J,$$

dividiere beide Seiten durch $({}^1/_2 K_2 J - 1)$:

$$-\Delta P_{'''} = \frac{P^a_{'''} . K_2 . J}{1 - {}^1/_2 . KJ}. \tag{24}$$

Ferner ist:
$$\Delta J = 2 (J - J_0). \tag{25}$$

Setze ich nun Gleichung (24) und (25) in (20) ein, d. h. die Werte $-\Delta P_{'''}$ und ΔJ, so erhalte ich:

$$-\Delta P = 2 (J - J_0) + P^a_{'''} \frac{K_2 J}{1 - {}^1/_2 K_2 J}, \tag{26}$$

oder, um denselben Wert für $-\Delta P$ wie oben einzuführen:

$$2 (P_0 - P) = 2 (J - J_0) + P^a_{'''} \frac{K_2 J}{1 - {}^1/_2 K_2 J}, \tag{27}$$

oder nach P hin aufgelöst und durch 2 auf beiden Seiten dividiert:

$$P = P_0 - (J - J_0) - {}^1/_2 P^a_{'''} \frac{K_2 J}{1 - {}^1/_2 K_2 J}. \tag{28}$$

Ich setze nun die beiden für P bestimmten Werte aus Gleichung (19) und (28) einander gleich:

$$\frac{P_0}{{}^1/_2 K(A-J)+1} = P_0 + J_0 - J - {}^1/_2 P^a_{'''} \frac{K_2 J}{1 - {}^1/_2 K_2 J}. \qquad (29)$$

Ich habe in der Gleichung (29) jetzt nur die eine Unbekannte J und kann sie daher bestimmen.

Löse ich die Gleichung nach J auf, so erhalte ich eine Gleichung dritten Grades. Indes kann man dieses mit Begehung eines kleinen Fehlers vermeiden, wenn man in den Ausdrücken:

$${}^1/_2 K(A-J)+1 \text{ und } (1 - {}^1/_2 K_2 J)$$

statt J J_0 setzt.

In beiden Fällen ist das das J enthaltende Glied neben der 1 sehr klein (K und K_2 haben sehr kleine Werte), so dass ich mit geringem Fehler die Substitution vornehmen kann. Die Gleichung lautet dann folgendermassen:

$$\frac{P_0}{{}^1/_2 K(A-J_0)+1} = P_0 + J_0 - J - {}^1/_2 P^a_{'''} \frac{K_2 J}{1 - {}^1/_2 K_2 J_0}. \qquad (30)$$

Bei vielen meiner kombinierten Versuche habe ich die phosphorige Säure so im Überschuss, dass ihre Konzentration praktisch konstant bleibt. Die Rechnung nimmt dann folgende Gestalt an:

Greife ich zurück auf Gleichung (23), so folgt aus obiger Annahme folgendes:

$$-\Delta P_{'''} = K_2 CJ.$$

Setze ich nun diesen Wert und den Wert für ΔJ in Gleichung (20) ein, so erhalte ich:

$$2(P_0 - P) = 2(J - J_0) - K_2 C.J, \qquad (31)$$

$$P = P_0 + J_0 - J - {}^1/_2 K_2 C.J, \qquad (32)$$

durch Gleichsetzung der beiden P erhalte ich dann die Gleichung in folgender Form:

$$\frac{P_0}{{}^1/_2 K(A-J_0)+1} = P_0 + J_0 - J(1 + {}^1/_2 K_2 C). \qquad (33)$$

Mit diesen Formeln (30) und (33) wurden nun von Punkt zu Punkt die Jodwerte bestimmt. Die jeweiligen Persulfatwerte wurden so berechnet, dass von dem vorhergegangenen die Menge ausgeschiedenen Jods abgezogen wurde, ausserdem aber noch die Menge Jod, welche von der phosphorigen Säure reduziert worden war. Letztere kann ich leicht berechnen, da ich die Konstante und die Konzentration des Jods kenne.

Dass die schrittweise Summierung beim Rechnen mit mittleren Konzentrationen zu brauchbaren Werten führt, will ich durch zwei Beispiele zeigen, indem ich einmal für eine Reaktion erster und zweiter

Ordnung den Verlauf berechne vermittelst der integrierten Formel, und zweitens nach der differentierten durch schrittweise Integration.

a. Beispiel für eine Reaktion erster Ordnung:

Die integrierte Formel lautet:

$$K = {}^1/t \ln \frac{a}{a - x}.$$

Aus der differentierten Formel:

$$\frac{dC}{dt} = k \,.\, C$$

erhalte ich, wenn ich für C die mittlere Konzentration einführe und für $\frac{dC}{dt}$ $\varDelta C$ setze: $\varDelta C = K(C_0 - {}^1/_2 \varDelta C)$;

durch Auflösung der Klammer und Ordnung der Gleichung nach $\varDelta C$ hin erhalte ich: $\varDelta C(1 + {}^1/_2 K) = KC_0$,

$$\varDelta C = \frac{K \,.\, C_0}{1 + {}^1/_2 K}. \qquad \text{(II)}$$

Ich habe nun für mein Beispiel $C_{t=0} = 100$ und $K = 0{\cdot}10$ gewählt. Der Wert der Konstanten ist mit Willen sehr gross gewählt, bei meinen Versuchen kommen solche hohe Werte der Konstanten nicht vor.

Zeit	Ct Formel I	Ct Formel II
0	100	100
1	90·48	90·48
2	81·86	81·86
3	74·08	74·06
4	67·03	67·01
5	60·65	60·63
6	54·88	54·86
7	49·66	49·64
8	44·93	44·91

b. Beispiel einer Reaktion zweiter Ordnung.

Die integrierte Formel lautet, vorausgesetzt, dass die Anfangskonzentrationen der beteiligten Stoffe gleich sind, welche Annahme ich mache:

$$K_1 = \frac{1}{a \,.\, t} \cdot \frac{x}{a - x}. \qquad \text{(III)}$$

Die differentierte Formel unter derselben Annahme hat folgende Form:

$$\varDelta C = K_1 C^2.$$

Für C setze ich die mittlere Konzentration:

$$C = C_0 - {}^1/_2 \varDelta C,$$

folglich:

$$\varDelta C = K_1 (C_0 - {}^1/_2 \varDelta C)^2,$$

$$\varDelta C = K_1 C_0^2 \left(1 - \frac{\varDelta C}{2 C_0}\right)^2.$$

$$\Delta C = K_1 . C_0 (C_0 - \Delta C),$$
$$\Delta C = K_1 . C_0^2 - K_1 C_0 \Delta C,$$
$$\Delta C (1 - K_1 C_0) = K_1 C_0^2,$$
$$\Delta C = \frac{K_1 C_0^2}{1 + K_1 C_0}. \qquad \text{(IV)}$$

Die Anfangskonzentration der beiden Stoffe ist $C_0 = 100$, während die Konstante $K_1 = 0{\cdot}1$ gewählt ist.

Nach Formel (III) und (IV) wurde nun der Verlauf der Reaktion berechnet.

Zeit	*Ct* Formel III	*Ct* Formel IV
0	100	100
1	9·09	9·09
2	4·76	4·76
3	3·23	3·23
4	2·44	2·44
5	1·96	1·96
6	1·64	1·64
7	1·41	1·41
8	1·23	1·24

Wie ersichtlich, stimmen in beiden Beispielen die Resultate der direkten Integration mit denen der stufenweisen Summation trotz des ungewöhnlich grossen Wertes von K vorzüglich überein.

III. Experimenteller Teil.

In sämtlichen Tabellen bedeutet die Zahl, welche die Konzentration für $K_2S_2O_8$, KJ, H_3PO_3, J darstellt, ccm $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$ ($Na_2S_2O_3$ in 100 Litern), in 5 ccm des Reaktionsgemenges.

Die Säurekonzentration ist in $^1/_{100}$-norm. $NaOH$ ($NaOH$ in 100 Lit.) angegeben.

Zur Berechnung der Konstanten ist obige Konzentrationseinheit (ccm $^1/_{100}$-norm. $Na_2S_2O_3$ pro 5 ccm Gemenge) benutzt worden.

Die Zeiteinheit ist die Viertelstunde.

Die Konstanten der Einzelversuche, welche ich zur Berechnung der Jod- und Persulfatwerte brauchte, wurden nach der Differentialformel berechnet, und zwar mit mittleren Konzentrationen.

Im Falle, dass die Konstante einen Gang aufwies, wurde nicht mit ihrem Mittelwert, sondern mit dem jeweilig bestimmten gerechnet.

In den folgenden Versuchen ist stets die Tabelle für die kombinierte Reaktion vorangestellt. Dieselbe enthält ebenfalls auch die nach Formel (30) und (33) berechneten Jod- und Persulfatkonzentrationen. Hierauf

folgen die berechneten und gefundenen Kurven für Jod und Persulfat, und endlich die Tabellen für die Einzelreaktionen.

Alle Zahlen sind Mittelwerte aus mindestens zwei unabhängigen Bestimmungen.

I. Versuch (Grundversuch).

Nach einigen Vorproben wurden die angegebenen Konzentrationen gewählt, bei denen keine der beiden Reaktionen besonders vorherrscht.

Alle später vorgenommenen Versuche bis auf III sind dann zum Vergleich auf diesen Versuch I zurückgeführt worden, und deshalb nenne ich ihn den Grundversuch.

Kombinierter Versuch. Tabelle 2.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod gefunden	Jod berechnet	Persulfat gefunden	Persulfat berechnet
500	13·19	28·45	71·43	0	0	0	13·19	13·19
—	—	—	„	$^1/_4$	3·13	2·20	—	10·81
—	—	—	„	$^1/_2$	4·55	3·44	8·08	9·13
—	—	—	„	$^3/_4$	—	4·16	—	7·82
—	—	—	„	1	5·39	4·58	4·89	6·72
—	—	—	„	$1^1/_4$	—	4·78	—	5·79
—	—	—	„	$1^1/_2$	5·05	4·84	3·13	4·98
—	—	—	„	$1^3/_4$	—	4·78	—	4·23
—	—	—	„	2	4·18	4·64	2·17	3·64
—	—	—	„	$2^1/_4$	—	4·44	—	3·13
—	—	—	„	$2^1/_2$	3·38	4·22	1·49	2·68
—	—	—	„	3	2·59	3·68	1·01	1·94
—	—	—	„	$3^1/_2$	—	3·18	—	1·38
—	—	—	„	4	1·40	2·64	—	1·02
—	—	—	„	5	0·83	1·74	0·34	—
—	—	—	„	$5^1/_2$	—	1·20	—	—

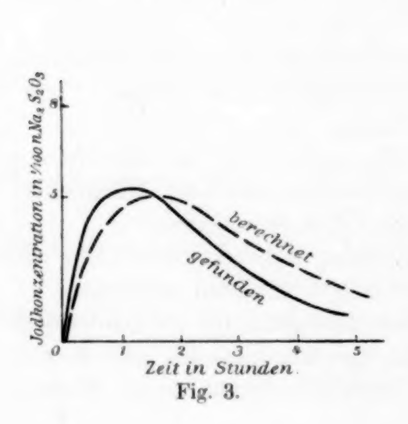


Fig. 3.

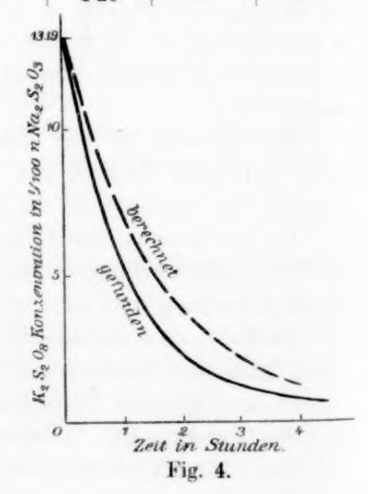


Fig. 4.

Tabelle 3.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod	Zeit Stunden	Konst. ¼ Stunde
0	13·19	28·45	71·43	0	0	—
0	12·99	27·25	„	1·20	⅛	0·0066
0	11·03	26·29	„	2·16	¼	0·0065
0	9·37	24·63	„	3·82	½	0·0064
0	8·09	23·35	„	5·10	¾	0·0061
0	6·93	22·19	„	6·26	1	0·0066
0	6·07	21·33	„	7·12	1¼	0·0065
0	5·29	20·55	„	7·90	1½	0·0065
0	4·19	19·35	„	9·10	2	0·0063
0	3·23	18·49	„	9·96	2½	0·0063
0	1·91	17·17	„	11·28	3½	0·0059
0	1·51	16·77	„	11·68	4	0·0064
0	0·87	16·13	„	12·32	5	0·0063
0	0·69	15·95	„	12·50	5½	0·0064

Tabelle 4.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod	Zeit Stunden	Konst. ¼ Stunde
500	0	28·45	71·43	19·40	0	—
497·27	0	—	„	16·67	¼	0·151
494·87	0	—	„	14·27	½	0·155
492·82	0	—	„	12·22	¾	0·154
491·03	0	—	„	10·43	1	0·158
489·49	0	—	„	8·89	1¼	0·160
488·19	0	—	„	7·59	1½	0·157
487·08	0	—	„	5·37	2	0·157
486·27	0	—	„	3·75	2½	0·162
485·73	0	—	„	2·67	3	0·156
485·33	0	—	„	1·87	3½	0·161

Tabelle 5.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	$K_2S_2O_8$		Mittelwert	Korrigierter Wert
500	13·19	0	71·43	0	13·19		—	—
—	—	0	„	¼	11·90	11·72	11·81	12·81
—	—	0	„	1	12·05	11·98	12·01	13·01
—	—	0	„	2	12·20	11·80	12·00	13·00
—	—	0	„	4	11·89	11·70	11·79	12·79
—	—	0	„	5	12·02	12·13	12·16	13·16
—	—	0	„	7	11·92	12·40	12·16	13·16

Tabelle 6.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Geschwindigkeit ¼ Stunde	Konst. ¼ Stunde
0	6·59	71·43	71·43	0	0	—	—
0	4·21	69·05	„	¼	2·38	2·38	0·0063
0	2·71	67·55	„	½	3·88	1·50	0·0063
0	1·79	66·63	„	¾	4·80	0·92	0·0061
0	1·19	66·03	„	1	5·40	0·60	0·0060
0	0·80	65·64	„	1¼	5·79	0·41	0·0059
0	0·54	65·38	„	1½	6·05	0·26	0·0059

Tabelle 7.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod	Zeit Stunden	Konst. 1/4 Stunde
500	0	142·86	71·53	19·40	0	—
—	0	—	„	16·70	1/4	0·194
—	0	—	„	12·22	3/4	0·154
—	0	—	„	10·35	1	0·156
—	0	—	„	8·83	1 1/4	0·156
—	0	—	„	3·90	2 1/2	0·155
—	0	—	„	1·69	3 3/4	0·158

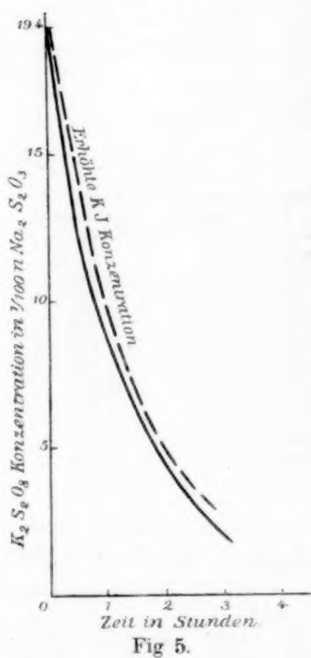


Fig 5.

Wie man aus dem Vergleich der beiden auf verschiedenem Wege bestimmten Kurven ersieht, ist die Übereinstimmung keine sehr gute. Der Hauptgrund für diese Abweichungen ist in der merkwürdigen Erscheinung zu suchen, die darin besteht, dass ein Zusatz von H_3PO_3 zu dem Reaktionsgemisch $K_2S_2O_8$—KJ eine grössere Jodausscheidung hervorruft, anstatt eine geringere, da ja die H_3PO_3 Jod verbrauchen sollte. Die Erscheinung kehrt bei allen meinen Versuchen wieder, und ich habe am Schluss der Arbeit eine Zusammenstellung derselben vorgenommen.

Um den Einfluss der wechselnden KJ-Konzentration auf die Reaktion H_3PO_3—Jod, wie er innerhalb meiner Versuche vorkommt, zu studieren, wurde der Versuch, wie ihn Tabelle 7 enthält, vorgenommen.

Wie aus nebenstehender Fig. 5 ersichtlich ist, kann man den Einfluss dieser Konzentrationsänderungen des Jodwasserstoffs bei meinen Versuchen vernachlässigen.

Versuch II (erhöhte Säurekonzentration).

Nach Price, welcher gefunden hatte, dass eine Vermehrung der H-Ionenkonzentration keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit $K_2S_2O_8$—KJ ausübe, wäre zu erwarten gewesen, dass eine Abflachung und Verschiebung des Maximums der Jodkurve nach rechts einträte, da die Reaktion H_3PO_3—Jod beschleunigt wird.

Aus meinen Einzelversuchen geht deutlich hervor, dass nicht nur die Reaktion H_3PO_3—Jod, sondern auch die Reaktion $K_2S_2O_8$—KJ

durch Vermehrung der *H*-Ionenkonzentration stark beschleunigend beeinflusst wird, während die Reaktion $H_2S_2O_8—H_3PO_3$ keine merkliche Erhöhung ihrer unmessbar langsamen Geschwindigkeit erfährt. Es tritt sogar eine grössere Beschleunigung für $K_2S_2O_8—KJ$ ein, als für H_3PO_3 —Jod.

Nach diesen Resultaten konnte man folgende Verschiebung der Jodkurve vermuten. Dieselbe verläuft steiler als die des Grundversuches, es findet eine Verschiebung des Maximums nach links statt. Die kombinierten Versuche haben diese Annahme vollständig bestätigt.

Kombinierter Versuch.

Tabelle 8.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod gefunden	Jod berechnet	Persulfat gefunden	Persulfat berechnet
500	13·19	28·45	214·29	0	0	0	13·19	13·19
—	—	—	„	$^1/_4$	5·40	4·50	—	8·15
—	—	—	„	$^1/_2$	6·56	5·94	4·90	5·46
—	—	—	„	1	6·09	6·02	2·40	2·50
—	—	—	„	$1^1/_2$	4·64	4·78	1·03	1·14
—	—	—	„	2	3·22	3·44	0·44	0·68
—	—	—	„	$2^1/_2$	2·22	2·42	0·22	0·30
—	—	—	„	3	1·46	1·62	0·03	—
—	—	—	„	$3^1/_2$	—	1·12	—	—
—	—	—	„	$3^3/_4$	0·59	—	—	—

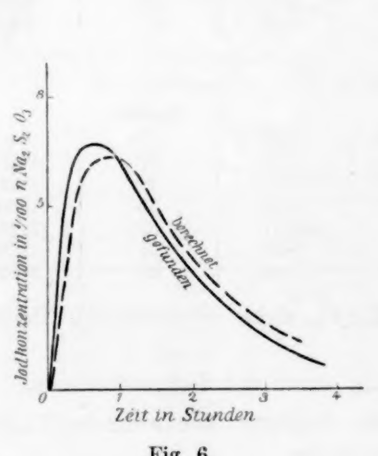


Fig. 6.

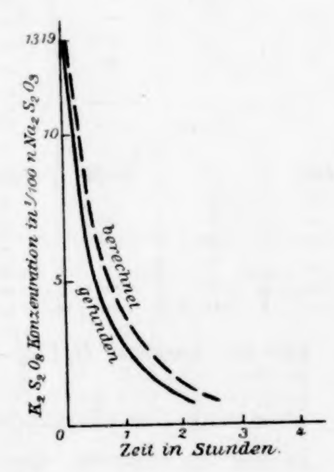


Fig. 7.

Einzelversuche.

Tabelle 9.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. $^1/_4$ Stunde
0	13·19	28·45	214·29	0	0	—
0	8·49	23·75	„	$^1/_4$	4·70	0·0166
0	5·87	21·13	„	$^1/_2$	7·32	0·0162
0	4·29	19·55	„	$^3/_4$	8·90	0·0153
0	3·09	18·35	„	1	10·10	0·0171
0	1·64	16·90	„	$1^1/_2$	11·55	0·0168
0	0·34	15·60	„	$2^1/_2$	12·85	0·0160

Tabelle 10.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. $^1/_4$ Stunde
0	12·32	28·45	214·29	0	0	—
0	7·68	23·81	„	$^1/_4$	4·62	0·0177
0	5·12	21·25	„	$^1/_2$	7·20	0·0178
0	3·58	19·79	„	$^3/_4$	8·74	0·0172
0	2·50	18·63	„	1	9·82	0·0185
0	1·36	17·49	„	$1^1/_2$	10·96	0·0163
0	0·40	16·53	„	$2^1/_2$	11·92	0·0160

Tabelle 11.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod	Zeit Stunden	Konst. $^1/_4$ Stunde
500	0	28·45	214·29	19·40	0	—
—	0	—	„	15·10	$^1/_4$	0·284
—	0	—	„	11·92	$^1/_2$	0·230
—	0	—	„	7·68	1	0·259
—	0	—	„	5·20	$1^1/_2$	0·211
—	0	—	„	3·26	2	0·231
—	0	—	„	1·64	$2^1/_2$	0·241
—	0	—	„	0·82	3	0·250

Tabelle 12.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod	Minuten	Konst.
500	0	28·45	214·29	9·70	0	—
—	0	—	„	8·30	10	0·252
—	0	—	„	7·16	20	0·219
—	0	—	„	5·52	35	0·230
—	0	—	„	4·17	50	0·245
—	0	—	„	3·30	65	0·235
—	0	—	„	2·46	80	0·270

Für die Reaktion H_3PO_3—$K_2S_2O_8$ siehe Grundversuch Tabelle 5.

Versuch IIIa (Verminderung sämtlicher Konzentrationen).

Es war zu erwarten, dass die Jodkurve sich abflachte, und ihr Maximum nach rechts verschoben würde.

Kombinierter Versuch.

Tabelle 12a.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod gefunden	Jod berechnet	Persulfat gefunden	Persulfat berechnet
443·75	12·00	25·00	62·50	0	0	0	12·00	12·00
—	—	—	„	$^1/_4$	—	1·42	—	10·50
—	—	—	„	$^1/_2$	3·10	2·44	8·45	9·25
—	—	—	„	$^3/_4$	—	3·26	—	8·10
—	—	—	„	1	4·30	3·68	6·40	7·28
—	—	—	„	$1^1/_4$	—	3·96	—	6·55
—	—	—	„	$1^1/_2$	4·60	—	4·52	—
—	—	—	„	2	4·45	—	3·40	—
—	—	—	„	$2^1/_4$	—	4·36	—	4·16
—	—	—	„	$2^1/_2$	4·00	—	—	—
—	—	—	„	$2^3/_4$	—	4·20	1·90	3·31
—	—	—	„	$3^3/_4$	—	3·60	—	2·07
—	—	—	„	$4^3/_4$	—	2·84	—	1·33
—	—	—	„	$5^3/_4$	—	2·10	—	0·83
—	—	—	„	7	1·06	—	—	—

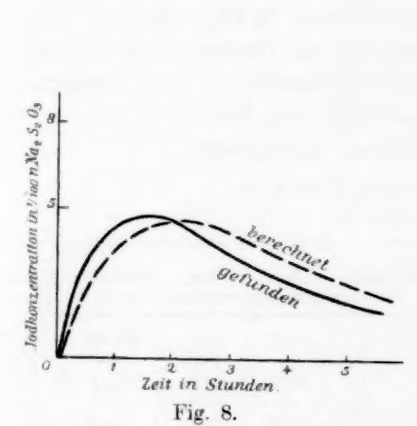


Fig. 8.

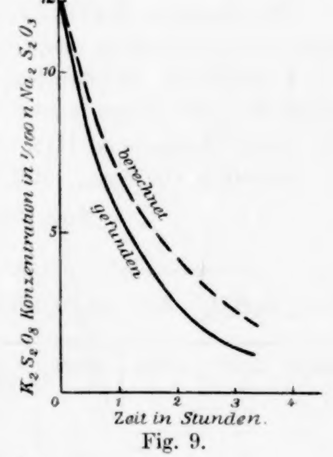


Fig. 9.

Einzelversuche.

Tabelle 13.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
0	12·00	25·00	62·50	0	0	—
0	10·50	23·50	„	$^1/_4$	1·50	0·00551
0	9·25	22·25	„	$^1/_2$	2·75	0·00556
0	8·20	21·20	„	$^3/_4$	3·80	0·00554
0	7·25	20·25	„	1	4·75	0·00593
0	5·84	18·84	„	$1^1/_2$	6·16	0·00550
0	5·30	18·30	„	$1^3/_4$	6·70	0·00526
0	3·25	16·25	„	$2^3/_4$	8·75	0·00556
0	2·30	15·30	„	$3^3/_4$	9·70	0·00542

Tabelle 14.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
443·75	0	25·00	62·50	0	17·40	—
—	0	—	"	1/4	15·60	0·109
—	0	—	"	1/2	13·90	0·115
—	0	—	"	1	10·90	0·120
—	0	—	"	1 1/2	8·55	0·123
—	0	—	"	2	6·65	0·125
—	0	—	"	2 1/2	5·30	0·113
—	0	—	"	3 1/2	3·20	0·123

Reaktion H_3PO_3—$K_2S_2O_8$ unmessbar langsam.

Versuch III (Katalysator $Fe + Cu$).

Price hatte gefunden, dass die Reaktion $K_2S_2O_8$—KJ durch ($Fe + Cu$) stark beschleunigt wurde.

Meine Einzelversuche haben diese Thatsache bestätigt (Tabelle 16).

Die Reaktion H_3PO_3—Jod wird jedoch durch $Fe + Cu$ vollständig unbeeinflusst gelassen, ebenso die Reaktion H_3PO_3—$K_2S_2O_8$.

Folglich war zu erwarten, dass sich die Gesamtjodkurve nach links verschiebe, wie dieses meine Versuche bestätigen. Der Grundversuch für diesen Versuch ist IIIa. Das Eisen und Kupfer wurden in einer Konzentration von $^1/_{16000}$ Mol. im Liter hinzugesetzt.

Kombinierter Versuch.

Tabelle 15.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	$Fe+Cu$	Zeit Stunden	Jod gefunden	Jod berechnet	Persulfat gefunden	Persulfat berechnet
443·75	12·00	25·00	62·50	1/16000 Mol	0	—	—	12·00	12·00
—	—	—	—		1/4	—	2·88	—	8·96
—	—	—	—	—	1/2	3·83	4·20	7·11	7·22
—	—	—	—	—	3/4	—	5·30	—	5·56
—	—	—	—	—	1	4·98	5·86	4·09	4·38
—	—	—	—	—	1 1/4	—	6·08	—	3·46
—	—	—	—	—	1 1/2	4·42	6·06	2·82	2·75
—	—	—	—	—	1 3/4	—	5·92	—	2·19
—	—	—	—	—	2	4·00	—	1·81	—
—	—	—	—	—	2 1/4	—	5·42	—	1·36
—	—	—	—	—	2 1/2	3·40	—	1·00	—
—	—	—	—	—	2 3/4	—	4·74	—	0·86
—	—	—	—	—	3 3/4	—	3·14	—	—
—	—	—	—	—	5	0·80	—	—	—

Die Übereinstimmung der beiden Jodkurven ist eine schlechte, wie Fig. 10 (S. 587) zeigt, doch kann man sich dies durch folgende Überlegung klar machen: es findet eine geringere Jodausscheidung, wie man aus den Einzelversuchen erwarten dürfte, statt.

Tabelle 16.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	$Fe + Cu$	Zeit Stunden	Jod	Konst. $^1/_4$ Stunde
0	12·00	25·00	62·50	$^1/_{16000}$ Mol	0	0	—
0	8·90	21·90	„	„	$^1/_4$	3·10	0·0126
0	7·20	20·20	„	„	$^1/_2$	4·80	0·0103
0	5·75	18·75	„	„	$^3/_4$	6·25	0·0115
0	4·58	17·58	„	„	1	7·42	0·0124
0	3·01	16·01	„	„	$1^1/_2$	8·99	0·0123
0	2·20	15·20	„	„	2	9·80	0·0103
0	1·10	14·10	„	„	3	10·90	0·0113

Tabelle 17.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	$Fe + Cu$	Zeit Stunden	Jod	Konst. $^1/_4$ Stunde
0	12·00	65·50	62·50	$^1/_{16000}$ Mol	0	0	—
0	4·45	—	„	„	$^1/_4$	7·60	0·0158
0	2·30	—	„	„	$^1/_2$	9·70	0·0146
0	1·10	—	„	„	$^3/_4$	10·90	0·0135
0	0·50	—	„	„	1	11·50	0·0146
0	0·12	—	„	„	$1^1/_2$	11·88	0·0114

Tabelle 18.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	$Fe + Cu$	Zeit Stunden	Jod	Konst. $^1/_4$ Stunde
443·75	0	25·00	62·50	$^1/_{16000}$ Mol	0	8·70	0·117
—	0	—	„	„	$^1/_2$	6·87	0·119
—	0	—	„	„	1	5·37	0·116
—	0	—	„	„	$1^1/_2$	4·25	0·111
—	0	—	„	„	2	3·40	0·114
—	0	—	„	„	$2^1/_2$	2·70	0·127
—	0	—	„	„	$3^1/_2$	1·60	

Fig. 10.

Fig. 11.

Diese Verzögerung rührt wahrscheinlich davon her, dass die entstehende Phosphorsäure und die anwesende H_3PO_3 das katalysierende

Eisen bindet und auf diese Weise seine beschleunigende Wirkung zum Teil aufhebt. Eine ähnliche Vergiftung des *Fe* hat Price durch Fluorwasserstoff nachgewiesen.

Versuch IV (Erhöhung der Temperatur von 25 auf 35°).

Ebenfalls war es von grossem Interesse, den Einfluss der Temperaturerhöhung zu studieren. Es hatte sich bis jetzt grösstenteils ergeben, dass bei einer Steigerung der Temperatur um 10° sich die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelte.

Trat dieses in meinem Falle ein, so war keine wesentliche Verschiebung der Gesamtjodkurve zu erwarten. Wurde hingegen eine der Reaktionen stärker wie oben erwähnt beeinflusst, so trat nach der einen oder anderen Richtung eine Verschiebung auf.

Aus meinen Einzelversuchen bei erhöhter Temperatur geht nun hervor, dass die Geschwindigkeit der Reaktion H_3PO_3—Jod sich ungefähr verdreifacht, während die Geschwindigkeit der Reaktion $K_2S_2O_8$—KJ sich nur verdoppelt (Tabelle 20 und 22).

Es ist daher vorauszusehen, dass eine Abflachung und Verschiebung des Maximums nach links eintritt, was durch die Versuche bestätigt wird.

Nach Tabelle 20 und 21 ist K_{35^0} für die Reaktion $K_2S_2O_8$—KJ im Mittelwert $= 0{\cdot}0120$.

Nach Tabelle 3 ist K_{25^0} für die Reaktion $K_2S_2O_8$—KS im Mittelwert $= 0{\cdot}0063$, folglich ist der Temperaturkoëffizient für 10°:

$$= \frac{0{\cdot}0120}{0{\cdot}0063} = 1{\cdot}90.$$

Kombinierter Versuch.

Tabelle 19.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod gefunden	Jod berechnet	Persulfat gefunden	Persulfat berechnet
500	13·19	28·45	71·43	0	0	0	13·19	13·19
—	—	—	„	1/4	3·70	3·14	8·30	9·35
—	—	—	„	1/2	4·20	3·98	4·95	6·94
—	—	—	„	3/4	—	4·02	—	5·10
—	—	—	„	1	3·23	3·60	3·09	3·81
—	—	—	„	1 1/4	—	3·28	—	2·62
—	—	—	„	1 1/2	2·22	2·64	1·55	1·93
—	—	—	„	1 3/4	1·65	2·08	1·15	1·43
—	—	—	„	2	1·35	—	0·55	—
—	—	—	„	2 1/4	0·79	1·16	0·27	0·75
—	—	—	„	2 1/2	—	—	—	—
—	—	—	„	2 3/4	0·30	0·70	0·12	0·39
—	—	—	„	3	0·19	—	—	—

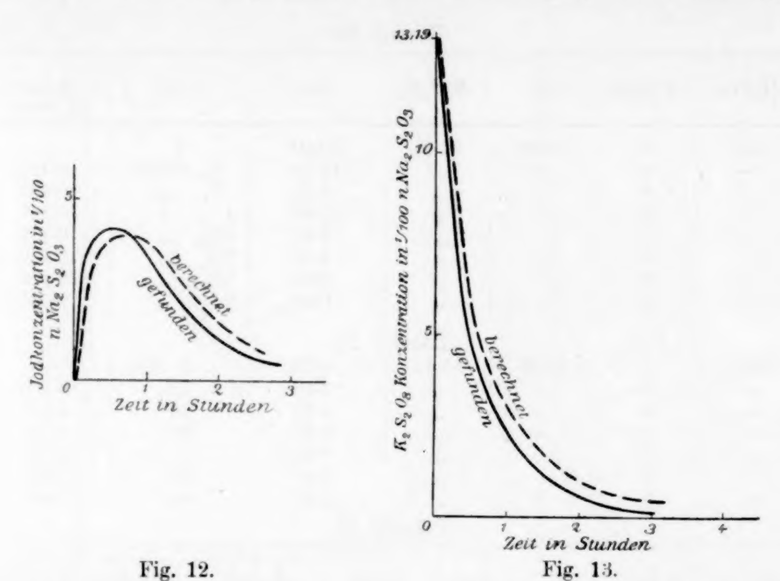


Fig. 12. Fig. 13.

Einzelversuche.

Tabelle 20.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
0	13·19	28·45	71·43	0	0	—
0	9·29	24·56	„	1/4	3·90	0·0131
0	5·54	20·80	„	3/4	7·65	0·0112
0	3·49	18·75	„	1 1/4	9·70	0·0118
0	2·34	17·60	„	1 3/4	10·85	0·0108
0	1·40	16·75	„	2 1/4	11·70	0·0132
0	1·04	16·30	„	2 3/4	12·15	0·0111

Tabelle 21.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit	Jod	Konst.
0	13·19	71·43	71·43	0	0	—
0	6·09	64·33	„	1/4 Stunde	7·10	0·0111
0	3·59	61·83	„	25 Min.	9·60	0·0132
0	2·14	60·38	„	35 „	11·05	0·0123
0	1·29	59·53	„	45 „	11·90	0·0124

Nach Tabelle 22 und 23 ist K_{35^0} für die Reaktion H_3PO_3—J im Mittelwert $= 0{\cdot}461$.

Nach Tabelle 4 ist K_{25^0} für die Reaktion H_3PO_3—J im Mittelwert $= 0{\cdot}157$, folglich ist der Temperaturkoëffizient für 10°:

$$= \frac{0{\cdot}461}{0{\cdot}157} = 2{\cdot}93.$$

Tabelle 22.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	$H_2S_2O_4$	Jod	Zeit	Konst. $^1/_4$ Stunde
500	0	28·45	71·43	19·40	0	—
—	0	—	"	12·55	$^1/_4$ Stunde	0·429
—	0	—	"	4·20	$^3/_4$ "	0·493
—	0	—	"	2·68	1 "	0·441
—	0	—	"	1·65	$1^1/_4$ "	0·472
—	0	—	"	1·00	$1^1/_2$ "	0·490
—	0	—	"	0·63	$1^3/_4$ "	0·456
—	0	—	"	0·49	2 "	0·450

Tabelle 23.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	$H_2S_2O_4$	Jod	Zeit	Konst.
500	0	28·45	71·43	9·70	0 Min.	—
—	0	—	"	7·40	10	0·405
—	0	—	"	4·90	25	0·406
—	0	—	"	3·69	35	0·423
—	0	—	"	2·79	45	0·438
—	0	—	"	2·00	55	0·474
—	0	—	"	1·45	65	0·480

Tabelle 24.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	$K_2S_2O_8$		Mittelwert	Korrigierter Wert
500	13·19	0	71·43	0	13·19		13·19	13·19
—	—	0	"	$^1/_4$	11·60	12·10	11·70	12·70
—	—	0	"	1	12·05	11·70	11·87	12·87
—	—	0	"	2	11·55	11·80	11·67	12·67
—	—	0	"	4	12·08	11·90	11·99	12·99
—	—	0	"	5	11·50	11·65	11·57	12·57
—	—	0	"	7	11·60	11·90	11·75	12·75

Versuch V (Erhöhung der Konzentration von $K_2S_2O_8$ und KJ).

Zu erwarten war, dass die Jodkurve eine steilere Gestalt erhalte, und das Maximum sich nach links verschiebe. Versuche haben dieses bestätigt.

Kombinierter Versuch. Tabelle 25.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod gefunden	Jod berechnet	Persulfat gefunden	Persulfat berechnet
500	26·38	71·43	71·43	0	0	0	26·38	26·38
—	—	—	—	$^1/_4$	13·65	12·70	11·35	13·35
—	—	—	—	$^1/_2$	16·58	14·67	—	8·98
—	—	—	—	$^3/_4$	16·88	15·07	4·39	6·18
—	—	—	—	1	15·50	14·65	—	4·15
—	—	—	—	$1^1/_4$	13·97	—	1·67	2·90
—	—	—	—	$1^1/_2$	—	13·47	—	—
—	—	—	—	$1^3/_4$	11·13	—	0·85	1·40
—	—	—	—	2	—	10·07	—	—
—	—	—	—	$2^1/_4$	8·40	—	0·49	0·82
—	—	—	—	$2^1/_2$	—	7·83	—	—
—	—	—	—	$2^3/_4$	6·40	—	0·30	—
—	—	—	—	3	—	5·89	—	—
—	—	—	—	6	0·67	—	—	—

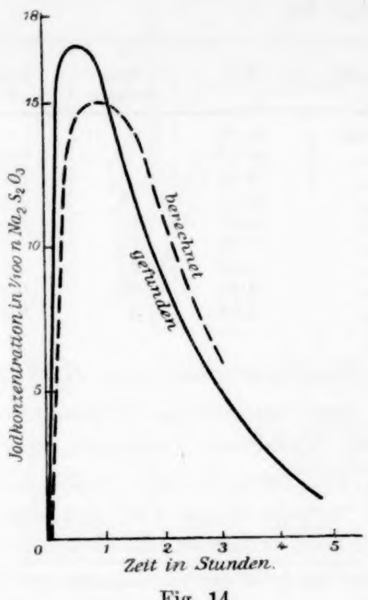


Fig. 14.

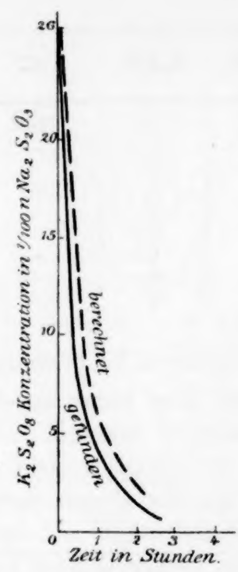


Fig. 15.

Einzelversuche.

Tabelle 26.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod	Zeit Stunden	Konst. 1/4 Stunde
0	26·38	71·43	71·43	0	0	—
0	13·58	58·63	"	12·80	1/4	0·0099
0	9·45	54·50	"	17·03	1/2	0·0065
0	6·70	51·75	"	19·78	3/4	0·0064
0	4·85	49·90	"	21·63	1	0·0063
0	2·47	47·52	"	24·01	1 1/2	0·0066
0	1·83	46·88	"	24·65	1 3/4	0·0063
0	1·35	46·40	"	25·13	2	0·0064
0	0·75	45·80	"	25·73	2 1/2	0·0062
0	0·20	45·25	"	26·28	3 1/2	0·0064

Tabelle 27.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod	Zeit Stunden	Konst. 1/4 Stunde
0	13·19	71·43	71·43	0	0	—
0	8·49	66·73	"	4·70	1/4	0·0063
0	5·37	63·61	"	7·82	1/2	0·0069
0	3·66	61·90	"	9·53	3/4	0·0060
0	2·46	60·70	"	10·73	1	0·0060
0	0·86	59·10	"	12·33	1 1/2	0·0064
0	0·34	58·58	"	12·85	2	0·0061
0	0·12	58·36	"	13·10	2 1/2	0·0067

Tabelle 28.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Jod	Zeit Stunden	Konst. 1/4 Stunde
500	0	71·43	71·43	19·40	0	—
—	0	—	„	16·70	1/4	0·149
—	0	—	„	14·35	1/2	0·151
—	0	—	„	12·22	3/4	0·152
—	0	—	„	10·52	1	0·149
—	0	—	„	7·74	1 1/2	0·152
—	0	—	„	5·62	2	0·158
—	0	—	„	4·10	2 1/2	0·160
—	0	—	„	2·98	3	0·158

Versuch VI (Verminderung der Konzentration von H_3PO_3).

Bei allen bisher angeführten Versuchen war die Konzentration der phosphorigen Säure in so grossem Überschuss vorhanden, dass dieselbe sich praktisch nicht änderte. In diesem Versuche wurde die Konzentration der phosphorigen Säure vermindert, so dass ihre Änderung zu berücksichtigen ist. Ich möchte noch erwähnen, dass ich bei diesem und dem nächstfolgenden Versuch nur die Jodausscheidung gemessen habe.

Zu vermuten ist, dass das Maximum sich nach rechts verschiebt, ebenfalls verläuft die Kurve steiler als beim Grundversuch.

Kombinierter Versuch.

Tabelle 29.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod gefunden	Jod berechnet
142·80	13·19	28·45	71·43	0	—	—
—	—	—	„	1/4	2·80	2·16
—	—	—	„	1/2	4·36	3·78
—	—	—	„	3/4	5·60	5·00
—	—	—	„	1	6·45	5·95
—	—	—	„	1 1/4	7·05	6·64
—	—	—	„	1 1/2	—	7·18
—	—	—	„	1 3/4	7·70	—
—	—	—	„	2	—	7·92
—	—	—	„	2 1/4	8·10	8·14
—	—	—	„	2 3/4	8·05	8·36
—	—	—	„	3	7·95	—
—	—	—	„	3 1/4	—	8·35
—	—	—	„	3 1/2	7·70	—
—	—	—	„	3 3/4	—	8·07
—	—	—	„	4	7·40	—
—	—	—	„	4 3/4	—	7·59
—	—	—	„	5	6·48	—
—	—	—	„	5 1/4	—	7·25
—	—	—	„	6	5·70	—
—	—	—	„	7 1/4	—	5·83

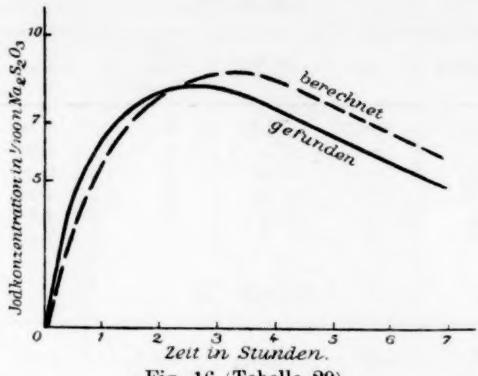


Fig. 16 (Tabelle 29).

Einzelversuche.

Tabelle 30.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
0	13·19	28·45	71·43	0	0	—
0	12·99	27·25	„	1/8	1·20	—
0	11·03	26·29	„	1/4	2·16	0·0065
0	9·37	24·63	„	1/2	3·82	0·0064
0	8·09	23·35	„	3/4	5·10	0·0061
0	6·93	22·19	„	1	6·26	0·0066
0	6·07	21·33	„	1 1/4	7·12	0·0065
0	5·29	20·55	„	1 1/2	7·90	0·0065
0	4·19	19·35	„	2	9·10	0·0063
0	3·23	18·49	„	2 1/2	9·96	0·0063
0	1·91	17·17	„	3 1/2	11·28	0·0059
0	1·51	16·77	„	4	11·68	0·0064
0	0·87	16·13	„	5	12·32	0·0066
0	0·69	15·95	„	5 1/2	12·50	0·0067

Tabelle 31.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
142·80	0	28·45	71·43	0	19·70	—
142·15	0	—	„	1/4	19·05	0·000235
141·54	0	—	„	1/2	18·44	0·000230
140·95	0	—	„	3/4	17·85	0·000235
139·91	0	—	„	1 1/4	16·81	0·000210
139·44	0	—	„	1 1/2	16·34	0·000203
138·99	0	—	„	1 3/4	15·89	0·000201
138·56	0	—	„	2	15·46	0·000198
135·28	0	—	„	4	12·18	0·000203
133·72	0	—	„	5	10·62	0·000246
132·37	0	—	„	6	9·27	0·000262
130·97	0	—	„	7	7·87	0·000302
125·96	0	—	„	25	2·83	—

Tabelle 32.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
142·80	0	28·45	71·43	0	9·80	—
142·47	0	—	„	1	8·38	0·000242
142·16	0	—	„	3	5·86	0·000280
142·82	0	—	„	4	4·90	0·000301
141·63	0	—	„	5	4·14	0·000288
141·49	0	—	„	6	3·48	0·000248

Tabelle 33.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
142·80	0	28·45	71·43	0	4·04	—
142·49	0	—	„	1/2	3·73	0·000280
142·20	0	—	„	1	3·44	0·000284
141·93	0	—	„	1 1/2	3·17	0·000288
141·69	0	—	„	2	2·93	0·000277
140·85	0	—	„	4	2·09	0·000296
139·85	0	—	„	8	1·09	0·000280

Versuch VII (Konzentration der phosphorigen Säure verringert, Konzentration der *KJ* vermehrt).

Das Maximum der Jodausscheidung verschiebt sich nicht soweit nach rechts wie bei Versuch VI, jedoch erhält die Kurve einen steileren Habitus. Diese Annahmen stimmen mit den experimentellen Thatsachen überein.

Kombinierter Versuch.

Tabelle 34.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod gefunden	Jod berechnet
142·80	13·19	71·43	71·43	0	—	—
—	—	—	„	1/4	6·07	5·68
—	—	—	„	1/2	8·90	8·16
—	—	—	„	3/4	10·10	9·30
—	—	—	„	1	10·78	10·06
—	—	—	„	1 1/4	—	10·48
—	—	—	„	1 1/2	10·80	10·52
—	—	—	„	2	9·92	10·30
—	—	—	„	2 1/2	9·40	9·92
—	—	—	„	3	—	9·44
—	—	—	„	3 1/2	8·01	—
—	—	—	„	4	—	8·44
—	—	—	„	5	—	7·28
—	—	—	„	6	5·50	6·26

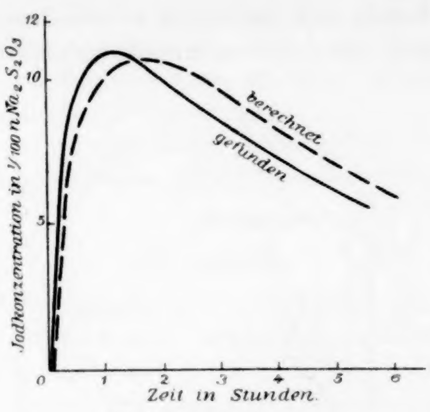


Fig. 17 (Tabelle 34).

Einzelversuche.

Tabelle 35.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
0	13·19	71·43	71·43	0	0	—
0	7·79	—	"	1/4	5·40	0·00076
0	4·84	—	"	1/2	8·35	0·00069
0	3·21	—	"	3/4	9·98	0·00065
0	2·13	—	"	1	11·06	0·00066
0	0·93	—	"	1 1/2	12·26	0·00065
0	0·27	—	"	2 1/4	12·92	0·00062
0	0·18	—	"	2 1/2	13·01	0·00069

Tabelle 36.

H_3PO_3	$K_2S_2O_8$	KJ	H_2SO_4	Zeit Stunden	Jod	Konst. 1/4 Stunde
142·80	0	71·43	71·43	0	19·70	—
142·16	0	—	"	1/4	19·06	0·000231
141·56	0	—	"	1/2	18·46	0·000225
140·98	0	—	"	3/4	17·88	0·000225
139·94	0	—	"	1 1/4	16·84	0·000213
139·46	0	—	"	1 1/2	16·36	0·000217
138·99	0	—	"	1 3/4	15·89	0·000212
138·53	0	—	"	2	15·43	0·000213
135·25	0	—	"	4	12·15	0·090216
133·73	0	—	"	5	10·63	0·000248
130·93	0	—	"	7	7·83	0·000280
	0	—	"	25	0·10	—

Reaktion H_3PO_3—$K_2S_2O_8$ unmessbar langsam.

IV. Beschleunigung der Jodausscheidung durch H_3PO_3.

Die Seite 582 erwähnte merkwürdige Erscheinung, welche durch die phosphorige Säure bewirkt wird, habe ich in Fig. 18—22 in Kur-

ven dargestellt, welche sich auf meine verschiedenen Konzentrationsverhältnisse beziehen. Die durch zusammenhängende Striche gezeichneten

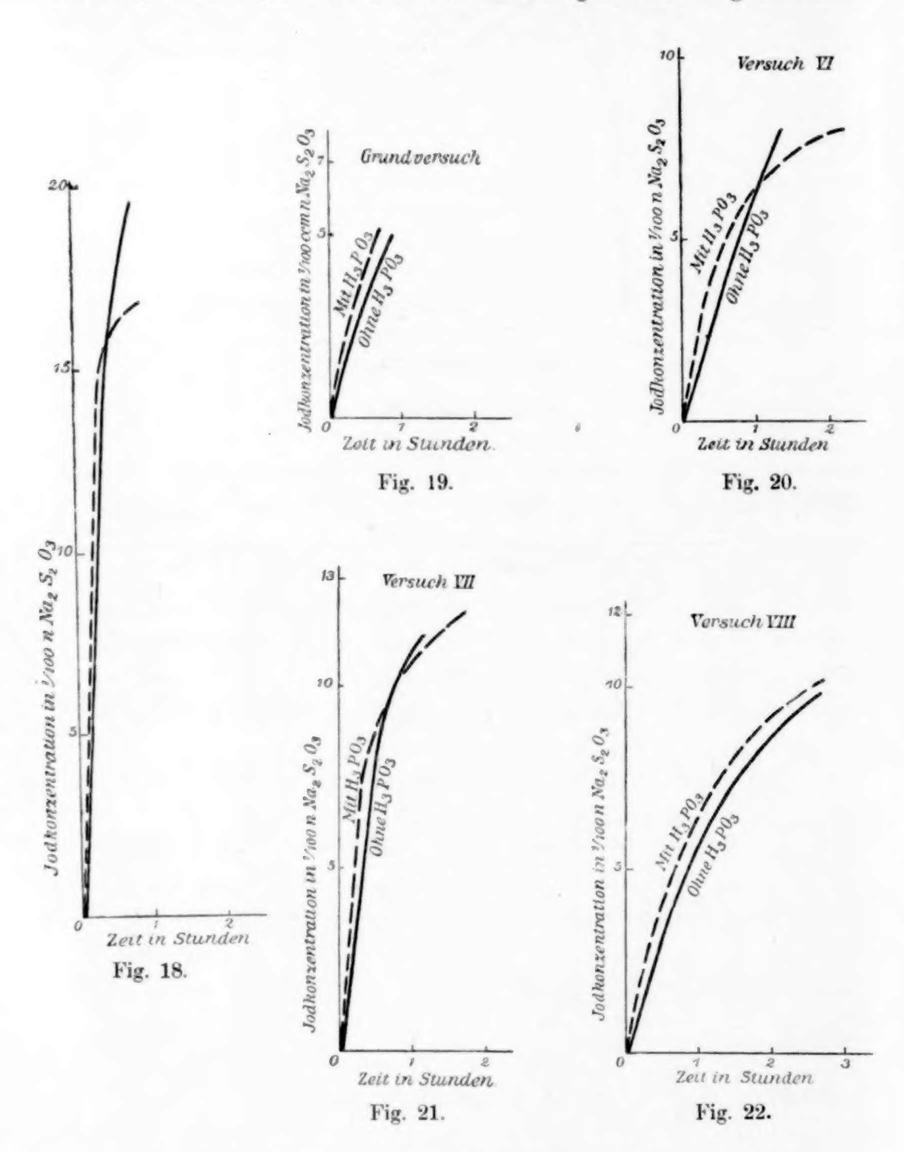


Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22.

Kurven bedeuten die Jodwerte bei Abwesenheit von H_3PO_3, während die gestrichelten Kurven dieselben zu gleicher Zeit gemessenen bei Anwesenheit von H_3PO_3 darstellen.

Da es sich um eine Aktivierungserscheinung des gelösten Luftsauerstoffs nicht handeln kann, was ich durch Versuche mit luftleer gepumpten Lösungen bewiesen habe, so scheint es sich doch gewissermassen um eine „Induktion" zu handeln.

Ich will jedoch auf eine nähere Erklärung nicht eingehen, weil ich nur Vermutungen hegen könnte, da mir die experimentellen Belege fehlen.

V. Schluss.

Die Resultate der mitgeteilten Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, dass man sagen kann — sieht man von der durch H_3PO_3 bewirkten Störung ab und zieht die Ungenauigkeit der mathematischen Formel in Betracht —, dass sich eine Übereinstimmung der Totalgeschwindigkeit, berechnet aus den Einzelgeschwindigkeiten mit der experimentell gefundenen, ergeben hat.

Aus diesem Ergebnis lässt sich der weitere Schluss ziehen, dass jedenfalls keine gegenseitige Beeinflussung der Reaktionen untereinander im grossen und ganzen stattfindet.

Stets traten die vermuteten Verschiebungen der Gesamtjodkurven ein, ausser bei der durch $Fe + Cu$ beobachteten; aber man gelangt, wie S. 587 angegeben ist, zu einer befriedigenden Erklärung dieser Abweichung, und die nachfolgenden Kurven führen das klar vor Augen, links sind immer die berechneten Kurven und rechts die experimentellen aufgezeichnet.

Verschiebung der Jodkurve durch höhere Säurekonzentration.

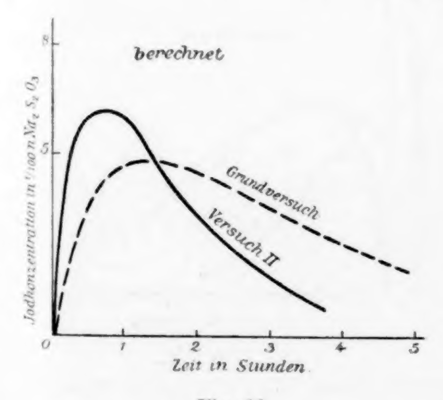


Fig. 23.

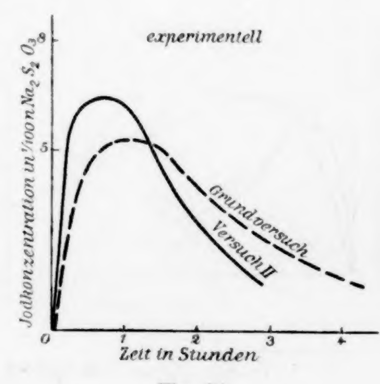


Fig. 24.

Verschiebung der Jodkurve durch Verminderung aller Konzentrationen[1]).

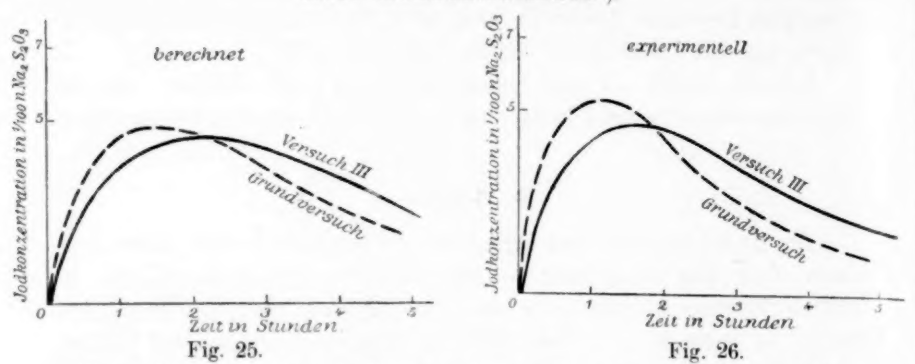


Fig. 25. Fig. 26.

Verschiebung der Jodkurve durch Zusatz von $(Fe + Cu)$[2]).

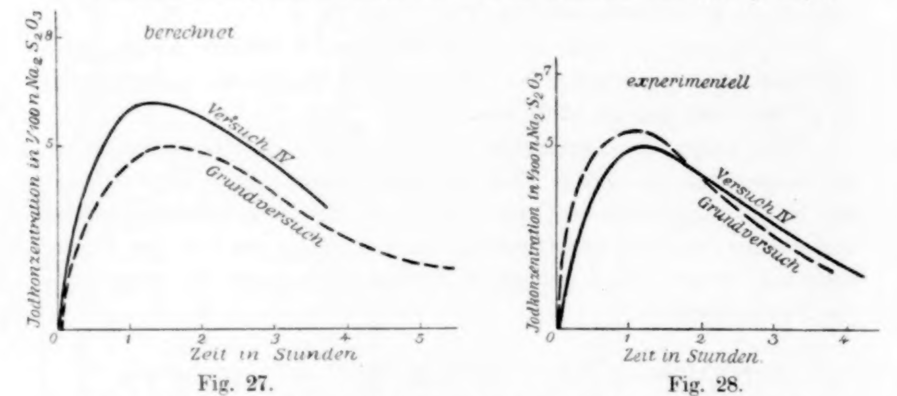


Fig. 27. Fig. 28.

Verschiebung der Jodkurve durch erhöhte Temperatur.

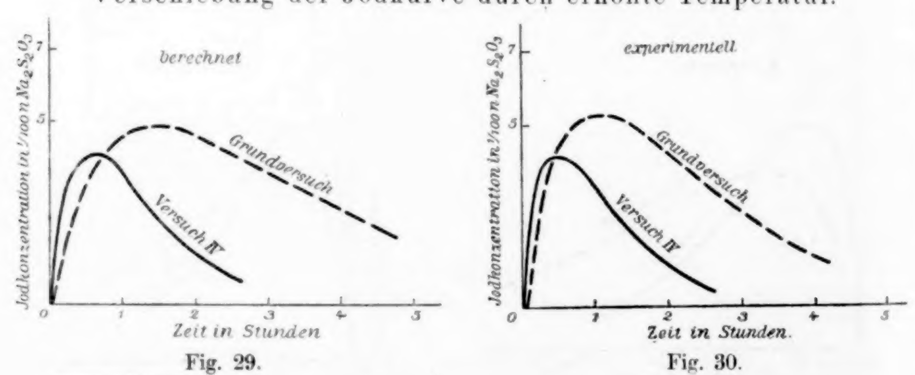


Fig. 29. Fig. 30.

[1]) In den Figuren 25 und 26 soll statt III stehen IIIa. [2]) In den Figuren 27 und 28 soll statt IV stehen III, statt Grundversuch stehen Versuch IIIa.

Verschiebung der Jodkurve
durch Erhöhung der Konzentrationen von $K_2S_2O_8$ und KJ.

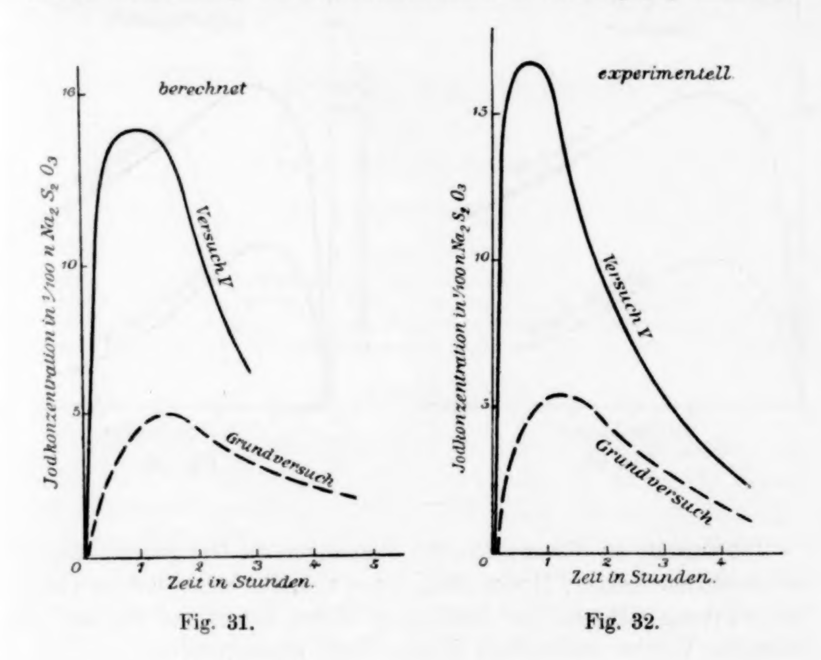


Fig. 31. Fig. 32.

Verschiebung der Jodkurve
durch Verminderung der H_3PO_3-Konzentration.

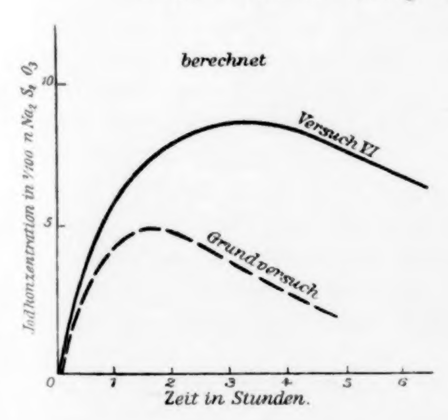


Fig. 33.

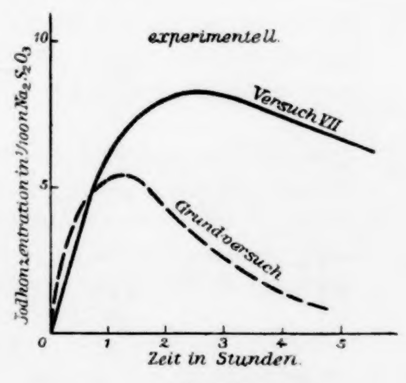


Fig. 34.

Verschiebung der Jodkurve durch Verminderung der Konzentration von H_3PO_3 und Erhöhung von *KJ*.

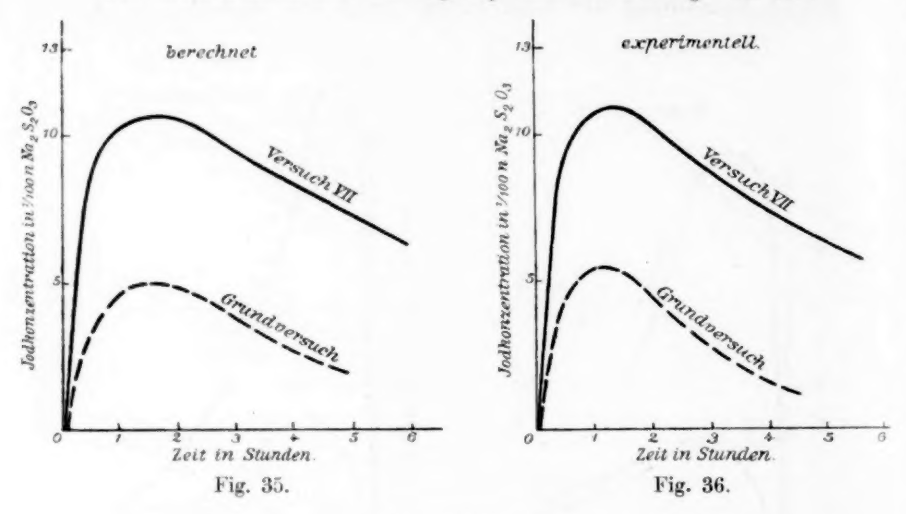


Fig. 35. Fig. 36.

Ich ergreife an dieser Stelle mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für seine liebenswürdige Unterstützung während der Ausführung dieser Arbeit und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Herrn Privatdozenten Dr. Bodenstein und ganz besonders Herrn Privatdozenten Dr. Luther bin ich gleichfalls zu grossem Dank verpflichtet.

Die Zersetzung des Harnstoffs.

Von

Charles Edward Fawsitt.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Klassisch ist die von Wöhler[1]) im Jahre 1828 gemachte Entdeckung der Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff. Darauf kamen allmählich verschiedene andere Methoden zur künstlichen Darstellung von Harnstoff in Gebrauch. Es wurde nun bei der Bereitung desselben mehrmals beobachtet, dass Harnstoff zu Ammoniumkarbonat verseift werden kann. Nach Wöhler soll diese Zersetzung beim Erhitzen von Harnstoff auf trockenem Wege stattfinden, nicht aber[2]) beim Erhitzen der wässerigen Lösung.

Berthelot und André[3]) fanden, dass Ammoniumkarbonat in der That entsteht, wenn die Lösung auf etwa 100° gebracht worden war.

Es ist wohlbekannt, dass bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Harnstoff bei 100° Ammoniak abgespalten wird, aber es liegen keine genauen Untersuchungen über die Geschwindigkeit dieser Reaktionen vor. Die Zersetzung in wässeriger Lösung geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich in Gegenwart von gewissen Mikroben[4]) und dem Enzyme Urease.

Neuerdings haben Walker und Hambly[5]) gezeigt, dass Harnstofflösungen bei 100° teilweise in Ammoniumcyanat umgesetzt werden. Wir haben es hier mit einem Gleichgewichte zu thun. In $^1/_{10}$-norm. Lösung liegt das Gleichgewicht bei etwa 5% Ammoniumcyanat. Diese Thatsachen zeigen, dass eine weitere Untersuchung der Harnstoffzer-

---

[1]) Pogg. Ann. **12**, 253 (1828). [2]) Pogg. Ann. **15**, 619.
[3]) Compt. rend. **103**, 1051. [4]) Miquel, Compt. rend. **111**, 397 (1890).
[5]) Journ. Chem. Soc. **67**, 746.

setzung ein gewisses Interesse bietet. Allerdings ist die Zersetzung eines Amids, nämlich des Acetamids, durch Säuren schon von Ostwald[1]) untersucht worden, und zwar handelt es sich hier um eine Reaktion der zweiten Ordnung. Von vornherein hätte man vielleicht eine Ähnlichkeit in dieser Beziehung zwischen Harnstoff und Acetamid vermutet; doch ist hier nach den Gleichungen:

$$CO(NH_2)_2 + 2HCl + H_2O = 2NH_4Cl + CO_2,$$
$$CO(NH_2)_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + 2NH_3$$

eine Reaktion der dritten Ordnung zu erwarten, so dass die Untersuchung keineswegs als überflüssig zu bezeichnen war. Auf Herrn Prof. Ostwalds Veranlassung habe ich die Zersetzung von Harnstoff einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

II. Material und Methoden.

Die Versuche wurden in einem Flüssigkeitsthermostat bei 99·2° ausgeführt. Wasser wurde als Heizflüssigkeit benutzt; um die Verdunstung desselben zu verhindern, habe ich eine Schicht von geschmolzenem Paraffin darüber gegossen. Infolgedessen war es möglich, die Temperatur auf $\pm$ 0·05° konstant zu halten.

Ein Dampfthermostat, den ich zuerst benutzte, musste später aufgegeben werden, weil derselbe sich sehr schwer tagelang konstant halten liess.

Der Harnstoff wurde von Kahlbaum bezogen (Schmelzp. 133°); er wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei keine Änderung im Schmelzpunkte stattfand.

Die Lösungen des Harnstoffs und der anderen in Betracht kommenden Substanzen wurden mit CO_2-freiem, destilliertem Wasser gemacht.

Sämtliche Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt. Diese Röhren wurden aus Jenaer Geräteglas gefertigt. Dieses Glas ist sehr widerstandsfähig gegen Säuren und Wasser. Bei den Versuchen mit Alkalien wurde das Glas so sehr angegriffen, dass ich Röhrchen von Platin benutzen musste. Herr Dr. M. Bodenstein hat mir gütigst solche Röhrchen zur Verfügung gestellt, und ich nehme an dieser Stelle Gelegenheit, ihm meinen besten Dank auszusprechen. Die Platinröhrchen waren mit einem Deckel versehen und für die Versuche in ein passendes Glasgefäss eingeschmolzen. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, habe ich die Menge des gebildeten Ammoniaks bestimmt. Die Röhren wurden nach dem Abkühlen an einem Ende erhitzt, und

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1) 2, 27.

zwar ziemlich stark, so dass sie sicher an dieser Stelle zersprangen, sobald man das Ende unter eine überschüssige Säuremenge brachte.

Der ganze Inhalt der Röhre wurde alsdann in die Säure hineingewaschen. Den Überschuss an Säure konnte man mit einer eingestellten Barytlösung zurücktitrieren.

Äthylorange wurde als Indikator benutzt. Aus der Ammoniakmenge lässt sich nun der Betrag des umgesetzten Harnstoffs berechnen:

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

Dabei nimmt man an, dass der ganze Stickstoff in NH_3 übergeht. Um die Berechtigung des Verfahrens zu prüfen, habe ich Bestimmungen der Kohlensäure in den Versuchen in rein wässeriger Lösung gemacht. Die teilweise zersetzten Lösungen wurden mit $CaCl_2$ und etwas Ammoniak in der Hitze behandelt und das $CaCO_3$ in $CaSO_4$ umgewandelt und gewogen. Die Ergebnisse waren folgende:

$^1/_1$-norm. Harnstoff.

Zeit des Erhitzens	x_1	x_2
1214 Min.	15·6	15·7
1214	15·1	16·4
2900	33·1	34·5
2900	33·1	35·1

x_1 ist der Prozentgehalt des umgesetzten Harnstoffs bei der Titrationsmethode; x_2 derselbe auf dem zweiten Wege bestimmt. Wie man sieht, sind die Zahlen unter x_2 etwas grösser; aber es ist sehr wohl möglich, dass während der Erwärmung, die nötig war, die Kohlensäure vollständig zu fällen, eine weitere Zersetzung des Harnstoffs stattfinden könnte. Ferner entspricht der Endtiter (s. unten) einer Umsetzung des genannten Harnstoffs, so dass man nicht zweifeln kann, dass die Bestimmung des Ammoniaks für die Verfolgung der Geschwindigkeit berechtigt ist. Der Ausdruck „normal“ bezieht sich auf die Säuremenge, die neutralisiert wurde. Eine normale Lösung von Harnstoff enthält also $\frac{60·12}{2} = 30·06$ g in einem Liter: ich habe den Ausdruck „normal“ immer in diesem Sinne benutzt.

Zu der Zeit, während welcher die Röhren im Thermostat bleiben, muss eine Korrektion angebracht werden. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Temperatur des Röhreninhalts sich der Versuchstemperatur annähert, ist in den letzten Stufen sehr klein.

Thatsächlich ist, wie man durch Messung mittels eines Thermometers zeigen kann, die erforderliche Zeit zur Erreichung der eigentlichen Temperatur nicht weniger als 20 Minuten.

Beim Abkühlen wird die Reaktion fast sofort unterbrochen, sobald man die Röhre in kaltes Wasser eintaucht.

Ich habe die Zeitkorrektion auf eine Weise bestimmt, die ähnlich dem Verfahren von Trevor[1]) ist. Ein Reihe von Versuchen wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, indem die Röhren nur einmal abgekühlt werden. Zwei Röhren werden zunächst mehrmals abgekühlt und erwärmt: die gesamte Zeit, die sie im Bade stehen, soll „t_1" sein. Für die erste Reihe von Versuchen kann man eine Kurve zeichnen (Zeit als Abscisse, Titer als Ordinate). Entsprechend dem Titer der Röhren, die mehrmals abgekühlt wurden, kann man für die Zeit einen Wert „t_2" aus der Kurve finden.

Aus dem Unterschied $t_1 - t_2$ kann man die Zeitkorrektion, die für eine Erwärmung und Abkühlung nötig ist, sofort berechnen.

Der Fehler in den meisten Versuchen war etwa 2 Minuten. Für die Versuche mit Platinröhrchen, die innerhalb Glasröhren waren, war die Korrektion 10 Minuten.

Auf diese Weise kann man die Korrektion bis zu einer halben Minute genau bestimmen. Alle Zeiten sind in Minuten angegeben.

Sämtliche Konstanten, die aus den Versuchen berechnet wurden, sind solche erster Ordnung.

Um die Versuche miteinander vergleichen zu können, wurde für alle die Geschwindigkeitskonstante der ersten Ordnung berechnet, und zwar der Einfachheit halber nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A-x} \text{ statt nach } \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{A}{A-x}.$$

Die Differentialgleichung ist: $\frac{dx}{dt} = k.(A - x)$.

A = Anfangskonzentration des Harnstoffs,
x = umgesetzte Menge desselben,
t = Zeit,
k = Konstante.

Diese Art der Berechnung soll nur zu einer zum Vergleich der einzelnen Versuche bequemen Funktion führen. Sie stellt die Versuche nicht völlig befriedigend dar, es soll aber später gezeigt werden, worauf die Abweichungen zurückzuführen sind.

III. Experimenteller Teil.

Die Zersetzung des Harnstoffs wurde: A. in rein wässeriger Lösung, eventuell auch unter Zusatz gewisser neutraler Salze, B. in saurer Lö-

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 321 (1892).

sung, C. in alkalischer Lösung untersucht. In allen Fällen war nach längerer Zeit praktisch der ganze Harnstoff zersetzt.

10 ccm einer Harnstofflösung wurden einer Temperatur von 99·2° ausgesetzt und folgende Zahlen erhalten.

I. Rein wässerige Lösung: $^1/_2$-norm. Lösung.

	Zeit	% der Umsetzung
	27000	98·9
	27000	98·9
$^1/_8$-norm.	24400	99·5

II. Unter Zusatz von $^1/_2$-norm. Salzsäure: $^1/_8$-norm. Harnstoff.

Zeit	% der Umsetzung
2600	99·5
2600	100·0

III. Unter Zusatz von norm. Natronlauge: Norm. Harnstoff.

Zeit	% der Umsetzung
3870	99·2
3870	99·2

Die Zersetzung ist also eine vollständige. Um noch einen Beweis dafür zu haben, wurde eine normale Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ zwei Tage bei derselben Temperatur erhitzt. Der Anfangstiter von 10 ccm der Lösung war 9·33 ccm HCl. Nach zwei Tagen wurde der Titer 9·34 und 9·33 gefunden, d. h. eine Zurückbildung von Harnstoff findet nicht statt.

A. Versuche in rein wässeriger Lösung.

Messungen wurden mit normalen, $^1/_2$-, $^1/_4$-, $^1/_8$-, $^1/_{16}$-norm. Lösungen ausgeführt. Das Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von 2 bis $4 . 10^{-6}$ in reziproken Ohm. Die Reaktion ist aber gegen fremde Stoffe nicht merklich empfindlich, und eine Probe mit Wasser von der Leitfähigkeit $9 . 10^{-6}$ ergab fast genau dieselben Zahlen als die unten gegebenen.

Alle Konzentrationen sind auf dasselbe Mass reduziert, indem „A" in jeder Tabelle gleich 10·00 gesetzt worden ist. Die Konstanten sind nicht vom Anfang berechnet, sondern von einem späteren Zeitpunkt (70—1130 Minuten) an [1].

Tabelle 1.

norm. Lösung:

Zeit	x_1	x_2	x_D	$k\ 10^5$
70	0·25	—	0·25	—
1034	1·34	1·36	1·35	5·4
1214	1·51	1·56	1·54	5·4
2900	3·31	3·31	3·31	5·8
5400	5·48	5·68	5·58	6·4

[1]) Ich werde dieses Verfahren weiter unten begründen.

x_1 und x_2 bedeuten die zersetzten Mengen in zwei Versuchen, x_D den durchschnittlichen Wert.

Zeit	x_1	x_2	x_D	$k.10^5$
½-norm. Lösung.				
250	0·70	0·70	0·70	—
860	1·40	1·46	1·43	5·8
1135	1·68	1·70	1·69	5·5
1500	1·99	2·01	2·00	5·2
2900	3·35	3·25	3·30	5·4
5700	5·36	5·51	5·44	5·7
8500	6·79	6·94	6·87	5·7
14200	8·76	8·82	8·79	6·4
¼-norm. Lösung:				
1100	1·96	1·98	1·97	—
2500	3·32	3·34	3·33	5·8
2900	3·67	3·71	3·69	5·8
4000	4·58	4·58	4·58	5·9
5600	5·56	5·62	5·59	5·8
10100	7·59	7·60	7·60	5·8
15500	8·90	8·70	8·80	5·7
⅛-norm. Lösung:				
1100	2·50	2·52	2·51	—
2900	4·37	4·41	4·39	7·0
4000	5·26	5·27	5·27	6.9
5600	6·24	6·27	6·26	6·7
8500	7·51	7·52	7·52	6·5
16000	9·22	9·23	9·23	6·6
1/16-norm. Lösung:				
1130	3·03	3·09	3·06	—
2600	4·78	4·93	4·85	8·8
2900	5·00	5·10	5·05	8·3
4000	6·14	6·27	6·21	9·1
5600	7·34	7·37	7·36	9·4
8500	8·29	8·35	8·32	8·4

Innerhalb jeder Reihe stimmen die Konstanten so befriedigend, als man erwarten kann. Man wird aber sehen, dass die Konstanten zunehmen, sobald die Anfangskonzentration verkleinert wird. Eine Erklärung dafür wird weiter unten gegeben.

Ich habe dann Versuche ausgeführt mit einem Zusatz des Reaktionsproduktes $(NH_4)_2CO_3$. In diesem Falle habe ich die Konstanten vom Anfangspunkte berechnet.

Tabelle 2.

Zeit	x_1	x_2	x_D	$k.10^5$
$^1/_2$-norm. $(NH_4)_2CO_3$ + $^1/_4$-norm. Harnstoff:				
1200	1·93	1·99	1·96	7·9
2800	3·90	3·99	3·95	7·8
3380	4·55	4·58	4·57	7·9
4150	5·36	5·43	5·40	8·1
4470	5·54	5·59	5·57	7·9
5500	6·22	6·38	6·30	7·9
6000	6·57	6·69	6·63	7·9
6700	7·13	7·19	7·16	8·2
$^1/_2$-norm. $(NH_4)_2CO_3$ + $^1/_8$-norm. Harnstoff:				
1080	1·70	1·87	1·79	7·9
1300	2·18	2·23	2·20	8·4
2900	4·12	4·27	4·20	8·1
3180	4·43	4·43	4·43	8·0
4200	5·30	5·36	5·33	7·9

Wie man sieht, sind die Konstanten für die zwei Konzentrationen des Harnstoffs hier gleich.

Mit anderen NH_4-Salzen habe ich eine Verminderung der Geschwindigkeit bekommen, z. B. $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl. Folgende Tabelle zeigt einen Versuch mit NH_4Cl; die Konstanten sind von dem Punkte $t = 1150$ an berechnet.

Tabelle 3.

Zeit	x_1	x_2	x_D	$k.10^5$
Norm. NH_4Cl + $^1/_8$-norm. Harnstoff:				
1150	1·42	1·39	1·40	—
2900	2·02	2·04	2·03	1·89
5400	2·74	2·80	2·77	1·78
8270	3·42	3·52	3·47	1·67

In Fig. 1 sind die Zahlen x_D als Ordinaten eingetragen, und die Abscissenaxe stellt die Zeit dar. Ein Vergleich zwischen Tabelle 3 und Tabelle 1 ($^1/_8$-norm. Lösung) ist angegeben.

Andere Salze haben in kleinen Mengen keinen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit. Aber in konzentrierter Lösung üben sie eine Beschleunigung aus.

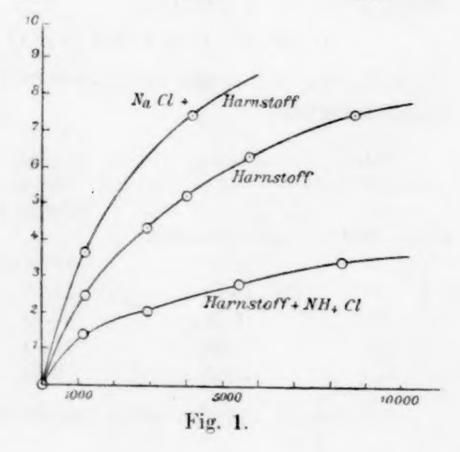


Fig. 1.

Tabelle 4.

Norm. $NaCl$ + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	x_1	x_2
1100	3·72	3·79
4030	7·44	—

Norm. KCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	x_1	x_2
1100	3·82	3·78
2900	6·84	—

Fig. 1 zeigt die Geschwindigkeit mit $NaCl$.

Ich habe versucht, Katalysatoren für die Reaktion zu finden, d. h. Stoffe, die in sehr kleinen Mengen einen Einfluss ausüben, aber vergebens. Platin, das so viele Reaktionen katalysiert, ist ganz ohne merkbare Wirkung.

B. Die Einwirkung von Säuren.

Ich habe Versuche mit Schwefelsäure und eingehendere mit Salzsäure ausgeführt.

Gegenüber der Einwirkung von Säuren auf Acetamid[1]), die bekanntlich nach dem Schema der zweiten Ordnung verläuft:

$$\left(\frac{dx}{dt} = KC^2_{\text{Acetamid}}\right),$$

handelt es sich hier um eine Reaktion der ersten Ordnung. Ich habe in den Tabellen nur die Konstanten nach der ersten Ordnung berechnet, weil diese untereinander in guter Übereinstimmung sind, und sogar in einigen Fällen während der Reaktion zunehmen, aber nie abnehmen. Ich gebe zuerst eine Reihe von Versuchen, die mit äquivalenten Mengen von Harnstoff und Salzsäure gemacht wurden. Die Mengen sind äquivalent nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + 2HCl + H_2O = 2NH_4Cl + CO_2,$$

obgleich, wie wir später sehen werden, die Reaktion nicht nach diesem Schema verläuft.

Tabelle 5.

Norm. HCl + norm. Harnstoff:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	19·06	19·06	19·06	—
92	16·95	16·99	16·97	55
238	13·88	13·90	13·89	58
358	11·66	11·60	11·63	60
465	10·02	9·95	9·98	60

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **27**, 1.

Tabelle 6.

$^1/_2$-norm. HCl + $^1/_2$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(M)}$	$k.10^5$
0	14·86	14·86	14·86	—
77	13·10	13·11	13·10	71
206	10·46	10·43	10·44	74
243	9·74	9·76	9·75	75
269	9·25	9·28	9·27	76
319	8·39	8·42	8·41	78
359	7·75	7·84	7·79	79
409	7·02	7·08	7·05	79
429	6·72	6·75	6·74	80

Tabelle 7.

$^1/_2$-norm. HCl + $^1/_2$-norm. Harnstoff + $^1/_2$-norm. NH_4Cl:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(M)}$	$k.10^5$
0	14·86	14·86	14·86	—
77	13·11	13·14	13·13	70
206	10·43	10·42	10·43	74
269	9·31	9·33	9·32	76
319	8·51	8·52	8·52	76
409	7·10	7·10	7·10	79

Tabelle 8.

$^1/_4$-norm. HCl + $^1/_4$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(M)}$	$k.10^5$
0	14·65	14·65	14·65	—
78	12·49	12·53	12·51	88
118	11·49	11·55	11·52	89
168	10·26	10·39	10·33	90
253	8·64	8·73	8·69	90
298	7·93	7·96	7·95	89
368	6·81	6·85	6·83	90
468	5·46	5·47	5·46	92

Tabelle 9.

$^1/_8$-norm. HCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(M)}$	$k.10^5$
0	8·46	8·46	8·46	—
118	6·45	6·49	6·47	99
358	3·67	3·68	3·68	101
478	2·71	2·72	2·72	103

Tabelle 10.

$^1/_8$-norm. HCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff + norm. NH_4Cl:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(M)}$	$k.10^5$
0	12·85	12·85	12·85	—
118	9·82	9·86	9·84	98
238	7·41	7·43	7·42	100
308	6·34	6·34	6·34	100

Zeit	$A - x_{(1)}$	$A - x_{(2)}$	$A - x_{(D)}$	$k.10^5$

Tabelle 11.

$^1/_{10}$-norm. HCl + $^1/_{10}$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A - x_{(1)}$	$A - x_{(2)}$	$A - x_{(D)}$	$k.10^5$
0	25·71	25·71	25·71	—
98	20·47	—	20·47	101
128	19·12	—	19·12	101
198	16·14	16·14	16·14	102
268	13·78	13·77	13·78	101
328	11·94	11·97	11·96	101
400	10·07	10·11	10·09	102

Tabelle 12.

$^1/_{16}$-norm. HCl + $^1/_{16}$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A - x_{(1)}$	$A - x_{(2)}$	$A - x_{(D)}$	$k.10^5$
0	7·92	7·92	7·92	—
98	6·32	6·32	6·32	100
138	5·72	5·74	5·73	102
228	4·67	4·67	4·67	101
298	3·99	3·99	3·99	100

Ich habe alsdann eine Reihe von Versuchen gemacht, wo die beiden Stoffe in ungleichen Verhältnissen anwesend waren. Die Zahlen unter $A - x$ bedeuten hier die Konzentration des Harnstoffs.

Wenn die Säurekonzentration am Anfang kleiner ist als die des Harnstoffs, so wird die ganze Säure während des Verlaufs der Reaktion verbraucht. Da die Geschwindigkeit in Wasser viel kleiner ist als in Säuren, so sinkt von diesem Zeitpunkt an die Geschwindigkeit, und es wurden die Konstanten nur bis zu dem Punkt berechnet, wo die Säure verbraucht ist.

Tabelle 13.

Norm. HCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A - x_{(1)}$	$A - x_{(2)}$	$A - x_{(D)}$	$k.10^5$
0	14·65	14·65	14·65	=
68	13·57	13·64	13·60	48
98	13·03	13·15	13·09	50
238	11·33	11·47	11·40	46
298	10·71	10·77	10·74	45
368	9·61	9·85	9·73	48
500	8·52	8·66	8·59	46
600	7·78	7·80	7·79	46
1415	2·91	3·07	2·99	50

Tabelle 14.

$^1/_2$-norm. HCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A - x_{(1)}$	$A - x_{(2)}$	$A - x_{(D)}$	$k.10^5$
0	15·37	15·37	15·37	—
98	13·06	13·10	13·08	72
148	12·17	12·20	12·19	68

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
248	10·36	10·36	10·36	69
333	8·94	8·96	8·95	71
480	7·00	7·02	7·01	71
1130	2·32	2·37	2·34	72

Tabelle 15.

$^1/_{16}$-norm. HCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	15·21	15·21	15·21	—
93	12·11	12·16	12·14	105
118	11·45	11·50	11·48	104
253	8·45	8·45	8·45	101
328	7·27	7·26	7·27	(98)
521	6·39	6·45	6·42	(72)
1100	5·45	5·67	5·56	—
1680	4·87	4·80	4·83	—

Tabelle 16.

$^1/_{32}$-norm. HCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	15·21	15·21	15·21	–
68	13·04	13·06	13·05	98
83	12·56	—	12·56	100
108	11·90	11·95	11·92	98
185	10·68	10·70	10·69	—

Tabelle 17.

$^1/_{64}$-norm. HCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	15·21	15·21	15·21	—
38	13·87	13·94	13·90	103
48	13·67	13·70	13·69	95

Aus diesen Tabellen geht nun ganz unzweideutig hervor, dass wir es hier mit einer Reaktion der ersten Ordnung zu thun haben. Die Konzentration der Säure (Tabellen 10—17) hat nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Geschwindigkeit. Nur wenn wir grössere Konzentrationen von Säure anwenden, nimmt die Geschwindigkeit ab. Dies lässt sich aus der Kurve (Fig. 2) sehen, welche die Resultate der Tabellen 13—17 darstellt.

Eine eingehende Erklärung dieser Resultate werde ich etwas weiter unten geben.

Ich habe auch Versuche mit Schwefelsäure ausgeführt. Hier sind die Verhältnisse nicht ganz so einfach. Die Konstanten sind etwas kleiner als die für Salzsäure gewonnenen, aber sie steigen während der Reaktion, bis sie sich demselben Wert nähern. Diese Beschleunigung

rührt von dem gebildeten $(NH_4)_2SO_4$ her. Wenn wir am Anfang $(NH_4)_2SO_4$ hinzuthun, sind die Konstanten denjenigen der Salzsäure gleich.

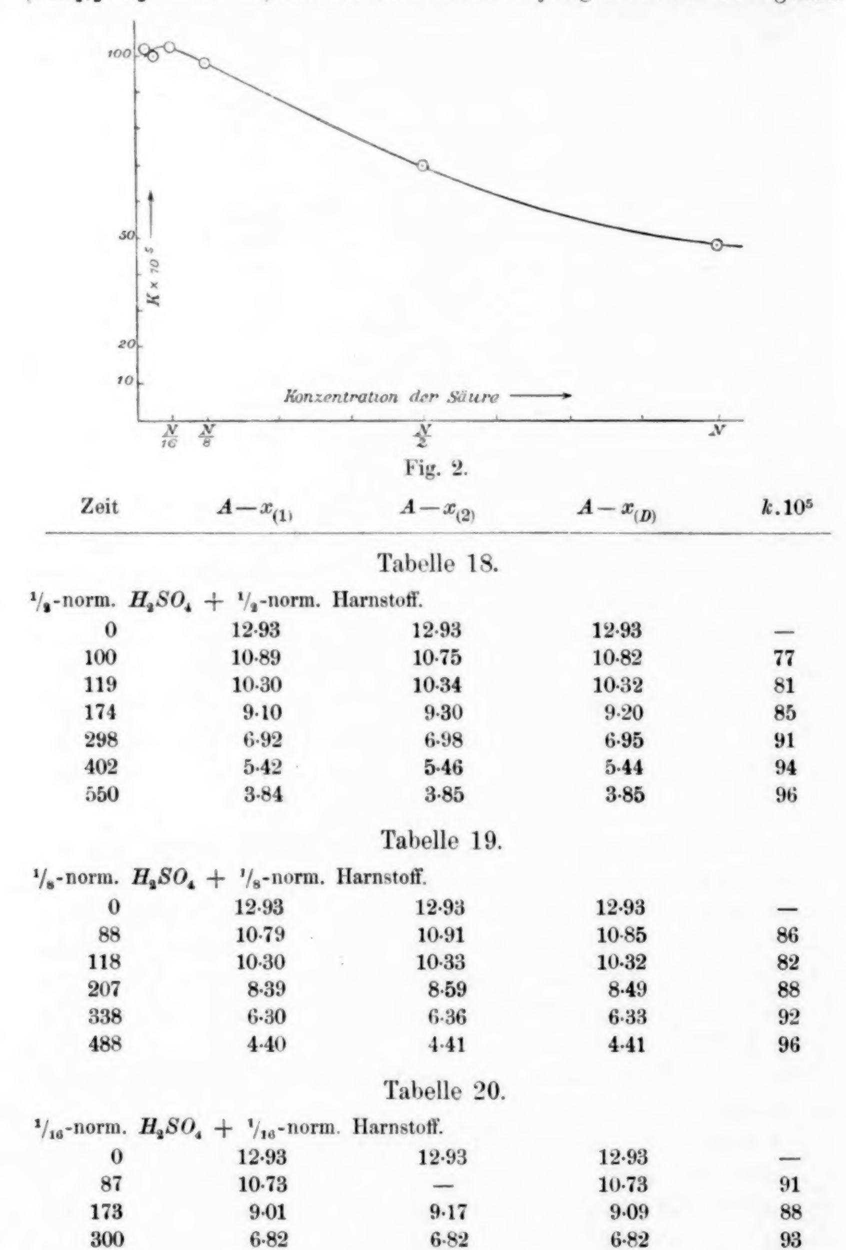


Fig. 2.

Tabelle 18.

$^1/_2$-norm. H_2SO_4 + $^1/_2$-norm. Harnstoff.

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	12·93	12·93	12·93	—
100	10·89	10·75	10·82	77
119	10·30	10·34	10·32	81
174	9·10	9·30	9·20	85
298	6·92	6·98	6·95	91
402	5·42	5·46	5·44	94
550	3·84	3·85	3·85	96

Tabelle 19.

$^1/_8$-norm. H_2SO_4 + $^1/_8$-norm. Harnstoff.

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	12·93	12·93	12·93	—
88	10·79	10·91	10·85	86
118	10·30	10·33	10·32	82
207	8·39	8·59	8·49	88
338	6·30	6·36	6·33	92
488	4·40	4·41	4·41	96

Tabelle 20.

$^1/_{16}$-norm. H_2SO_4 + $^1/_{16}$-norm. Harnstoff.

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	12·93	12·93	12·93	—
87	10·73	—	10·73	91
173	9·01	9·17	9·09	88
300	6·82	6·82	6·82	93

Tabelle 21.

$^1/_8$-norm. H_2SO_4 + $^1/_8$-norm. Harnstoff.

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	12·93	12·93	12·93	—
80	11·02	11·26	11·14	79
93	10·83	10·86	10·85	81
123	10·12	10·17	10·15	85

Tabelle 22.

$^1/_8$-norm. H_2SO_4 + $^1/_8$-norm. Harnstoff + norm. $(NH_4)_2SO_4$.

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	12·93	12·93	12·93	—
88	10·47	10·52	10·50	103
118	9·81	9·83	9·82	101
207	7·85	7·91	7·88	104

Die Versuche mit Schwefelsäure ergeben also ähnliche Resultate wie die mit Salzsäure: nur sind die Verhältnisse hier nicht ganz so ausgeprägt.

Die Wirkung von Schwefelsäure wird durch $(NH_4)_2SO_4$ verstärkt: dagegen ist ein Zusatz von NH_4Cl ohne Einfluss auf die Wirkung von Salzsäure.

C. Die Einwirkung von Alkalien.

Noch auffälliger waren nun die Ergebnisse mit Alkalien. Ammoniak wirkt etwas verzögernd. In dieser Beziehung schliesst es sich der Wirkungsweise mit $NH_4^{\cdot}$-Salzen an.

Tabelle 23.

Norm. NH_4OH + norm. Harnstoff:

Zeit	x_1	x_2	$x_{(D)}$	$k.10^5$
875	0·60	0·61	0·60	3·1
1665	1·14	1·15	1·14	3·2
5600	3·74	3·71	3·72	3·6

($A = 10·00$ in dieser und folgenden Tabellen).

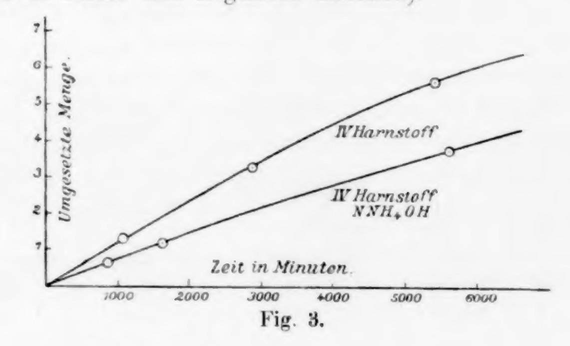


Fig. 3.

Ein Vergleich der Geschwindigkeit mit und ohne NH_4OH ist in Fig. 3 gegeben.

Folgende Tabellen enthalten die Ergebnisse der Versuche, die mit Natronlauge gemacht wurden.

Tabelle 24.

Norm. $NaOH$ + norm. Harnstoff.

Zeit	x_1	x_2	$x_{(D)}$	$k.10^5$
50	0·99	1·03	1·01	92
93	1·94	1·95	1·95	101
112	2·34	2·42	2·38	105
181	3·14	3·27	3·20	92
315	5·07	5·10	5·09	98
440	6·56	6·73	6·64	107

Tabelle 25.

2·8-norm. $NaOH$ + norm. Harnstoff.

Zeit	x_1	x_2	$x_{(D)}$	$k.10^5$
35	1·97	—	1·97	272
53	2·68	2·73	2·70	258
139	4·82	5·55	5·18	228
335	8·40	—	8·40	231

Tabelle 26.

4-norm. $NaOH$ + norm. Harnstoff.

Zeit	x	$k.10^5$
30	2·70	456
50	3·98	432
221	8·29	347
275	9·04	370

Tabelle 27.

$^1/_8$-norm. $NaOH$ + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	x_1	x_2	$x_{(D)}$	$k.10^5$
74	0·84	1·01	0·92	57
115	1·44	—	1·44	59
184	2·30	—	2·30	62
240	2·89	2·83	2·86	61
393	5·04	—	5·04	78

Tabelle 28.

$^1/_2$-norm. $NaOH$ + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

Zeit	x_1	x_2	$x_{(D)}$	$k.10^5$
91	1·47	1·48	1·48	77
191	2·57	2·92	2·74	73
470	5·90	6·35	6·17	89

Tabelle 29.

Norm. $NaOH$ + $^1/_8$-norm. Harnstoff:

75	1·69	1·71	1·70	108
142	3·04	3·18	3·11	114
230	4·30	4·35	4·32	107
414	6·21	6·34	6·28	104

Es handelt sich also wieder um eine Reaktion erster Ordnung, aber die Geschwindigkeit der Umsetzung nimmt mit steigender Konzentration der Natronlauge zu. Bei normaler Natronlauge ist die Geschwindigkeit fast gleich derjenigen mit Säuren. Eine noch grössere Konzentration der Natronlauge bedingt aber eine weitere Zunahme der Geschwindigkeit. Die Änderung der Geschwindigkeit von der Konzentration Null bis 4-normal ist nicht regelmässig, und eine Übersicht derselben ergiebt sich aus der Kurve (Fig. 4)[1]).

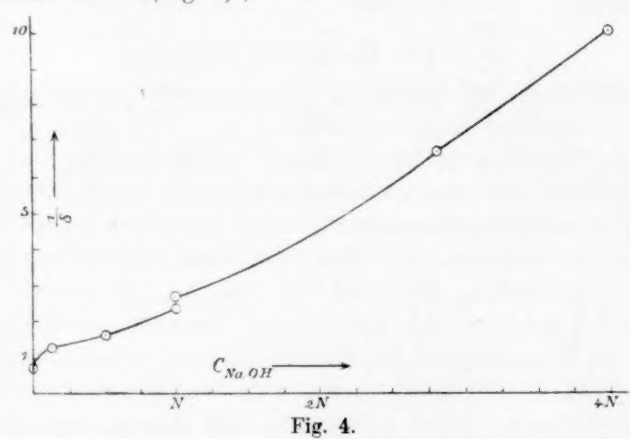


Fig. 4.

Zuerst verläuft die Kurve sehr steil hinauf; dann steigt sie nur langsam, bis die Konzentration nur $^1/_2$-normal erreicht wird. Nach diesem Punkt steigt die Kurve wieder etwas steiler. Der zweite Teil der Kurve ist für normalen Harnstoff; der erste für $^1/_8$-norm. Harnstoff. Bei dem Versuch $^1/_8$-norm. Harnstoff + norm. $NaOH$ haben wir schon einen grossen Überschuss an Alkali. Bei Anwendung eines noch grösseren Überschusses würden die Konzentrationsänderungen des Harnstoffs verhältnismässig so gering sein, dass man sie nicht mehr gut messen könnte. Als Ordinaten in der Kurve sind nicht die Geschwindigkeitskonstanten, sondern die reziproken Werte der Zeit zur Umsetzung eines Zehntels

[1]) Der zweite Teil der obigen Kurve (Fig. 4) sollte im unten und nicht im oben liegenden Punkte anfangen; die Form der Kurve wird aber dabei nicht merklich geändert.

vom ganzen Harnstoff eingetragen. Diese Werte sind in folgender Tabelle 30 zusammengestellt.

ϑ = Zeit zur Umsetzung eines Zehntels.

Im nächsten Kapitel wird eine Erklärung dieser Verhältnisse gegeben.

Tabelle 30.

Konzentration des Harnstoffs	Konzentration der $NaOH$	ϑ	$\frac{1}{\vartheta} \times 100$
1/8-norm.	—	170	0·6
1/8-norm.	1/8-norm.	78	1·3
1/8-norm.	1/2-norm.	63	1·6
1/8-norm.	norm.	37	2·7
Norm.	norm.	43	2·3
Norm.	2·8-norm.	15	6·7
Norm.	4-norm.	10	10·0

IV. Theoretisches.

Betrachten wir die Zersetzung des Harnstoffs durch Salzsäure, so könnten wir zunächst folgende Gleichung als richtig ansehen:

$$CO(NH_2)_2 + 2HCl + H_2O = 2NH_4Cl + CO_2.$$

Wenn die Anzahl der reagierenden Molekeln die Reaktionsordnung bestimmt, so sollte die Zersetzung nach der dritten Ordnung verlaufen. Die Zersetzung des Acetamids[1]) wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$CH_3CONH_2 + HCl + H_2O = NH_4Cl + CH_3COOH.$$

Thatsächlich handelt es sich hier um eine Reaktion der zweiten Ordnung, da die Konzentration des Wassers praktisch konstant bleibt. Für die Zersetzung des Harnstoffs ergab sich aber die Reaktion als eine der ersten Ordnung. Diese Abweichung war an sich also sehr merkwürdig. Die ganze Sache nun wurde noch mehr überraschend, indem die Reaktion auch in wässeriger Lösung und mit Zusatz von Alkali annähernd wie eine Reaktion der ersten Ordnung vor sich ging. Es wurde versucht, diese Thatsachen in ähnlicher Weise zu deuten, wie das Goldschmidt[2]) mit so ausgezeichnetem Erfolg bei der Bildung der Azofarbstoffe und Oxyazofarbstoffe und bei anderen Reaktionen gethan hat. In dem Sinne wurden Gleichungen angesetzt unter der Annahme, dass der freie Harnstoff [$CO(NH_2)_2 + HCl \rightleftarrows CO(NH_2)_2HCl$], oder das Salz $CO(NH_2)_2HCl$ reagiert; dass einer dieser Stoffe mit $H^{\cdot}$-Ionen oder OH'-Ionen, oder mit beiden nebeneinander reagiert — aber in keinem Falle konnte eine vollständige Beschreibung des gesamten Versuchsmaterials auf

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie (2) **27**, 1.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 670. 2075 (1897).

diese Weise ausgeführt werden. Endlich führte eine andere, auch an sich plausible Annahme zu dem gewünschten Ziele, und die gesamten Versuche lassen sich dabei sehr gut erklären. Ich bin auf folgende Weise dazu gekommen. Wenn man die „Konstanten“ für die Versuche mit Wasser vom Anfang berechnet (Tabelle 1) und nicht, wie oben geschehen, von einem späteren Zeitpunkte ab, so kommen die ersten Konstanten viel grösser heraus als die nachfolgenden. Um dies zu verfolgen, habe ich einige Röhren nur 100—200 Minuten erhitzt, und die Konstanten für diese Umsetzungen waren noch grösser, und zwar waren sie, wenn wir die Konstanten auf den Zeitpunkt Null extrapolieren, nicht sehr verschieden von den Konstanten, die mit Säuren gefunden wurden. Die Resultate für $^1/_{16}$-norm. Lösung sind folgende:

$A = 10{\cdot}00$

Zeit	x_1	x_2	x_D	$k.10^5$
100	0·90	0·96	0·93	42·4
200	1·19	1·23	1·21	28·0
1130	3·15	3·21	3·18	14·7
2900	5·41	5·24	5·32	11·4

Analoge Änderungen zeigt die Geschwindigkeit in den Fällen, wo anfänglich vorhandene Säure durch die Zersetzung des Harnstoffs (Ammoniakbildung) neutralisiert wird, ehe der gesamte Harnstoff verbraucht ist, wo also nach Aufbrauch der Säure die Reaktion ebenfalls in neutraler Lösung stattfindet.

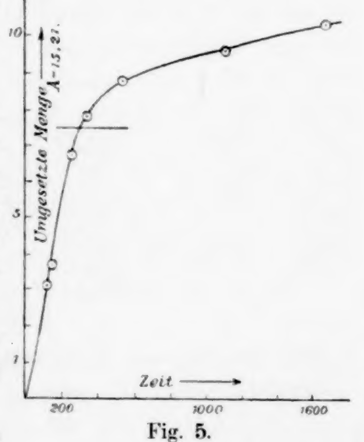


Fig. 5.

Ich gebe hier eine Kurve, Fig. 5, welche die Resultate der Tabelle 15 darstellt.

Die Säure wird beim Punkt 7·51 verbraucht, aber man sieht, dass die Kurve durch diesen Punkt ganz stetig verläuft; erst später wird die Konkavität zur Abscissenaxe bedeutend grösser.

Es scheint also, dass die Anfangsgeschwindigkeit mit Wasser nicht sehr verschieden von der mit Säuren ist.

Ich habe zunächst die Produkte der Zersetzung mit Wasser etwas näher untersucht. Es stellte sich heraus, dass während der ersten Stunde fast ausschliesslich Ammoniumcyanat gebildet war; erst später kann man Spuren von Ammoniumkarbonat nachweisen. Die Menge dieses letzteren nimmt dann allmählich zu, und es wird schliesslich der ganze Harnstoff in dieses Produkt umgewandelt.

Dass Harnstofflösungen beim Erhitzen in Ammoniumcyanat übergehen, ist schon von Walker und Hambly[1]) konstatiert. Es entsteht in etwa einer Stunde ein Gleichgewicht zwischen diesen Stoffen, welches sehr nahe an der Seite des Harnstoffs liegt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wurde nicht quantitativ gemessen; die Geschwindigkeit der Gegenreaktion wurde aber gemessen und als eine Reaktion der zweiten Ordnung gefunden. Ich hielt es für möglich, dass, falls Ammoniumcyanat gegen Säuren und Alkalien bei der hohen Temperatur unbeständig wäre, die Zersetzung mit Säuren und Alkalien nichts anderes als die Geschwindigkeit der Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcyanat sein würde.

Die Eigenschaften von Ammoniumcyanat wurden daher untersucht. Dieser Stoff lässt sich aus Silbercyanat und Chlorammonium in wässeriger Lösung gewinnen. Eine $^1/_{10}$-norm. Lösung wurde einmal mit $^1/_2$-norm. Salzsäure und einmal mit $^1/_2$-norm. Schwefelsäure auf 99° etwa 20 Sekunden gehalten. Im ersten Falle wurden 100 % der Lösung, im zweiten 94 % zersetzt, d. h. NH_4OCN wird sehr schnell von Säuren zersetzt, und zwar etwas schneller mit Salzsäure als mit Schwefelsäure.

Gegen Alkali ist NH_4OCN viel beständiger. Eine Lösung von NH_4OCN und $NaOH$ entwickelt etwas NH_3 beim Erhitzen, aber die Geschwindigkeit dieser Zersetzung ist sehr gering. In fünf Minuten wurde mit $^1/_5$-norm. Alkali nicht mehr als 10 % des Cyanats zersetzt. Es fragt sich auch, ob NH_4OCN nicht von Wasser allein zersetzt wird. Eine Antwort kann man nicht direkt geben, weil NH_4OCN beim Erhitzen schon in einigen Minuten in Harnstoff übergeht. Erhitzt man aber an Stelle von NH_4OCN eine Lösung von $KOCN$, so zeigt sich in einigen Minuten eine Zersetzung in NH_3 und K_2CO_3. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass auch NH_4OCN beim Erhitzen der wässerigen Lösung in $(NH_4)_2CO_3$ übergeht.

Für die Reaktion:

$$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4OCN$$

wollen wir folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'x^2 \qquad (1)$$

k und k' sind Konstanten,
$a - x =$ Konzentration des Harnstoffs,
x = „ CNO'- oder $NH_4^{\cdot}$-Ions.

Nun ist bei Anwesenheit von Säuren das zweite Glied der obigen Glei-

[1]) Loc. cit.

chung gleich Null, denn das entstandene Cyanat wird mit sehr grosser Geschwindigkeit zersetzt, und die Gleichung (1) wird dann in die Form:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

übergehen.

Diese Gleichung ist aber nichts anderes als die Differentialgleichung für eine Reaktion erster Ordnung, die wir in der That in den Versuchen bekommen haben. Solange Säure anwesend ist, ist das zweite Glied auf der rechten Seite von (1) nahe gleich Null; aber sobald diese verbraucht ist, kommt man in das Gebiet der Versuche mit reinem Wasser, wo das entstandene NH_4OCN sehr viel langsamer zersetzt wird.

Worauf die Zersetzung von Ammoniumcyanat durch Säuren beruht, kann ich nicht sagen. Es wurde oben gefunden, dass H_2SO_4 etwas langsamer wirkt als HCl, und thatsächlich sind die „Konstanten" am Anfang der Versuche mit Schwefelsäure etwas kleiner als mit Salzsäure. Die Wirkung von H_2SO_4 wird bei Gegenwart von $(NH_4)_2SO_4$ anscheinend verstärkt: diese beschleunigende Wirkung der Neutralsalze ist in vielen anderen Reaktionen gefunden worden. NH_4Cl hat auf die HCl-Geschwindigkeit keinen Einfluss. Diese Thatsache spricht dafür, dass die Salzsäure selbst so stark wirkt, dass die Konstanten, die damit gewonnen waren, dem „k" der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

sehr nahe kommen.

Auch für die Versuche mit reinem Wasser bin ich geneigt anzunehmen, dass das $(NH_4)_2CO_3$ aus dem NH_4OCN entsteht; auch diese hat sich als eine der ersten Ordnung herausgestellt. Neutralsalze haben in grösserer Konzentration einen beschleunigenden Einfluss. Eine Ausnahme bilden Ammoniaksalze, welche einen verzögernden Einfluss haben. Das $NH_4^{\cdot}$-Ion scheint also eine besondere Wirkung auszuüben.

$(NH_4)_2CO_3$ allein wirkt nicht verzögernd, erstens weil es in hohem Grade hydrolytisch gespalten ist, und infolgedessen viel ärmer an $NH_4^{\cdot}$-Ion ist als z. B. NH_4Cl; und zweitens, weil die gebildete Kohlensäure etwas beschleunigend wirkt. Dass letzteres der Fall ist, habe ich konstatiert, indem ich mit CO_2 gesättigtes Wasser statt des gewöhnlichen Wassers einmal benutzt habe.

$^1/_4$-norm. Lösung. $A = 10{\cdot}00$.

Zeit	x	y
2500	3·33	3·72
2630	3·48	3·81

x ist die Menge des zersetzten Harnstoffs mit gewöhnlichem Wasser; y ist dieselbe für das mit CO_2 gesättigte Wasser. Die beschleunigende Wirkung der Salze KCl, $NaCl$, erkläre ich durch eine Änderung des Lösungsmittels[1]). Die Wirkung eines Ammoniaksalzes muss auf eine andere Weise erklärt werden. Entstünde das Ammoniumkarbonat direkt aus dem Harnstoff, so ist diese Wirkung der Ammoniaksalze nicht leicht verständlich. Käme es aber von dem Ammoniumcyanat, so kann man zeigen, dass ein Zusatz von $NH_4^{\cdot}$-Ion verzögernd wirken müsste. Wir werden nun eine Formel aufstellen, in welcher die Entstehung des Karbonats aus dem Cyanat als eine Reaktion der ersten Ordnung dargestellt wird, weil die Konstanten in jeder Reihe der Tabelle 1 als befriedigend angesehen werden können[2]).

Wir schreiben Gleichung (1) zunächst in der Form:

$$-\frac{dC_{Ha}}{dt} = kC_{Ha} - k'C_{NH_4^{\cdot}} \times C_{CNO'}. \tag{2}$$

Für das Gleichgewicht haben wir:

$$\frac{C_{NH_4^{\cdot}} \times C_{CNO'}}{C_{Ha}} = K. \tag{3}$$

C_{Ha}, $C_{NH_4^{\cdot}}$, $C_{CNO'}$ sind die Konzentrationen der Stoffe: Harnstoff $NH_4^{\cdot}$-Ion und CNO'-Ion.

Nun nehmen wir an, dass Ammoniumkarbonat aus Cyanat nach folgender Gleichung entsteht:

$$\frac{dC_{(NH_4)_2CO_3}}{dt} = k''C_{NH_4^{\cdot}} \times C_{CNO'}. \tag{4}$$

Aus (3) und (4) ergiebt sich folgendes:

$$\frac{dC_{(NH_4)_2CO_3}}{dt} = k''KC_{Ha}, \tag{5}$$

$$= k'''C_{Ha}. \tag{5'}$$

k''' sei nun etwa 20mal kleiner als k, und infolgedessen würde die Reaktion mit Wasser 20mal langsamer gehen, als mit Säuren.

Bei Ableitung der Gleichung (5) ist angenommen worden, dass das Gleichgewicht (3) immer bestehen bleibt. Dies ist keineswegs vollständig der Fall. Das Gleichgewicht wird durch die Umsetzung des Cyanats in Karbonat gestört, und es wird nur erreicht, wenn die durch die

---

[1]) Siehe Euler, Diese Zeitschr. **36**, 641 (1901). Kaliumsalz verringert die innere Reibung.

[2]) Das Ansteigen dieser Konstanten bei zunehmender Verdünnung kann auf die Wirkung von dem verschiedenen Gehalt an $(NH_4)_2CO_3$ zurückgeführt werden.

Gleichung (2) gegebene Geschwindigkeit gleich ist der Geschwindigkeit, mit welcher das NH_4OCN zersetzt wird.

Die Gleichgewichtskonstante in Gleichung (5) ist also nicht die aus (3) stammende, sondern hat einen etwas kleineren Wert. Demnach erhalten wir (5') in der Form:

$$\frac{dC_{(NH_4)_2CO_3}}{dt} = k'''' C_{Ha}, \qquad (6)$$

wo k'''' etwas kleiner als k''' ist.

Man erkennt, dass Gleichung (6) die gewöhnliche Gleichung für eine Reaktion der ersten Ordnung ist.

Wenn zu der Lösung eine sehr grosse Menge $NH_4^{\cdot}$-Ionen hinzugesetzt werden, so wird das zweite Glied auf der rechten Seite von (2) zunehmen, und die Geschwindigkeit, die (2) darstellt, vermindert.

Dementsprechend wird die Geschwindigkeit der Zersetzung in Karbonat (6) abnehmen, weil k'''' in diesem Falle verkleinert wird.

Wir können also sagen, dass bei der Hydrolyse der Harnstoff sowohl in rein wässeriger wie in saurer Lösung primär in Ammoniumcyanat übergeht; da er sich nun umgekehrt aus diesem zu bilden vermag, so tritt ein Gleichgewicht ein, und seine weitere Zersetzung kann nur in dem Masse fortschreiten, als das Ammoniumcyanat sich in Karbonat umwandelt.

In den Versuchen mit Alkali sind die Verhältnisse ziemlich verwickelt. Das gebildete NH_4OCN wird zwar von Alkali angegriffen, aber nur langsam: man kann sogar nach Abkühlen eines Röhrchens in den Alkaliversuchen die Anwesenheit von NH_4OCN erkennen. Die Zersetzung von $^1/_8$-norm. Harnstoff durch $^1/_8$-norm. Alkali rührt von dieser Umsetzung her. Man würde nun erwarten, dass bei steigender Konzentration von Alkali NH_4OCN noch unbeständiger würde, bis schliesslich ein ähnlicher Wert als der mit der Säureeinwirkung erreicht wird. Die Versuche zeigen, dass mit steigender Konzentration des Alkalis die maximale Säuregeschwindigkeit weit überholt wird.

Man sieht auch in den Tabellen 25, 26, dass die Konstanten im Verlauf der Reaktion beträchtlich abnehmen. Dies lässt sich folgendermassen erklären. Harnstoff wird von sehr konzentriertem Alkali direkt verseift: $CO(NH_2)_2 + NaOH + H_2O = NaHCO_3 + 2NH_3$,

oder: $CO(NH_2)_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2CO_3 + 2NH_4OH$,

und wir würden hier eine Reaktion der zweiten oder dritten Ordnung haben.

In den Versuchen der Tabellen 24—26 findet diese Reaktion und daneben die Zersetzung durch NH_4OCN statt; diese letztere wird durch grössere Konzentration von $NaOH$ nicht viel beschleunigt; die erste Reaktion tritt also umsomehr hervor gegenüber der letzteren, als wir die Konzentration von $NaOH$ vergrössern.

Die Abnahme der Konstanten zeigt, dass eine Reaktion von höherer Ordnung eingetreten ist.

Die ganzen Versuche mit Wasser, Säuren und Alkalien haben also folgendes ergeben. Harnstoff wird durch Säuren, durch nicht zu grosse Konzentrationen von Alkali und durch Wasser unmittelbar nicht merklich angegriffen; er geht vielmehr in allen Fällen in Ammoniumcyanat über, mit dem er sich ins Gleichgewicht setzt, und erst dadurch, dass dieses Salz in Karbonat zerfällt, kann eine vollständige Zerlegung des Harnstoffs stattfinden. Bei grossen Konzentrationen von Alkali superponiert sich dieser Umlagerung dann eine direkte Verseifung des Harnstoffs.

Das Auftreten des Zwischenprodukts ist in den Anfangsstufen mit Wasser nachgewiesen worden. In den Versuchen mit Säuren lässt es sich nicht nachweisen, weil es zu schnell zersetzt wird. In den Versuchen mit Alkalien ist seine Anwesenheit leicht zu bemerken, wenn der Inhalt des Versuchsröhrchens in überschüssige Säure gebracht wird. Es bildet sich aus einem Teil des Ammoniumcyanats Cyansäure, welche an ihrem stechenden Geruch erkannt wird.

V. Weitere Versuche.

Die Deutung der Versuche, dass Harnstoff sich primär in Cyanat umwandelt, lässt sich nun noch in mehrfacher Weise experimentell prüfen — und sie hat diese Prüfung durchweg bestanden.

Zunächst muss in rein wässeriger Lösung ganz im Anfang der Reaktion, wo sich noch kein Cyanat gebildet hat, das zweite Glied der Gleichung (1):

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k^1 x^2$$

genau so wie bei den Säureversuchen gleich Null sein, und deswegen die Geschwindigkeit der Harnstoffzersetzung ebenso gross wie in saurer Lösung.

Ich habe versucht, diese Geschwindigkeit unmittelbar zu messen. Die gewöhnlichen Methoden der Massanalyse können dazu nicht dienen, wegen der sehr grossen auftretenden Fehler: die gesamte Zersetzung

ist nur etwa 5 % des ganzen Harnstoffs. Eine genauere Methode findet man in Leitfähigkeitsmessungen. Zu den Versuchen benutzte ich ein Gefäss nach Arrhenius mit unplatinierten Elektroden. Das Tonminimum konnte sehr genau festgestellt werden. Das Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von $1{\cdot}8 - 2{\cdot}1 . 10^{-6}$ in reziproken Ohm. Die frisch bereitete Harnstofflösung hatte eine Leitfähigkeit von $2{\cdot}1 . 10^{-6}$; also nicht merklich grösser als die des Wassers. Zum Erhitzen der Lösungen habe ich Platinröhrchen benutzt. Diese waren mit einem Deckel versehen, und ich überzeugte mich, dass während des Versuches keine merkliche Verdunstung stattfand.

Reines Wasser konnte in diesen Röhrchen 30 Minuten erhitzt werden, ohne dass eine Zunahme der Leitfähigkeit bemerkt wurde.

Das Produkt der Zersetzung ist in der Anfangsperiode NH_4OCN, und ich habe die Leitfähigkeit des letzteren bei der betreffenden Konzentration gemessen.

Die Leitfähigkeiten dieser Lösungen wurden nicht mehr als 0·5 % beim Zusatz von Harnstoff beeinflusst.

NH_4OCN wurde aus $AgNCO$ und NH_4Cl bereitet.

Ich habe folgende Zahlen erhalten:

Lösung enthält % einer $^1/_8$-norm. NH_4OCN-Lösung	Spezifische Leitfähigkeit
0·50	44×10^{-6}
0·71	60×10
0·98	84×10
1·22	104×10
1·99	162×10

Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers wurde jedesmal vom erhaltenen Wert abgezogen. Es lässt sich aus dieser Tabelle der Prozentgehalt an NH_4OCN der erhitzten Harnstofflösungen aus der Leitfähigkeit derselben leicht berechnen.

Für die Versuche habe ich jedesmal 15 ccm der Harnstofflösung in das Röhrchen hineingebracht.

Der Zeitfehler, der von der Erwärmung und Abkühlung herrührt, wurde bestimmt, indem ein Rohr noch zwei Erwärmungen und Abkühlungen unterworfen wurde, worauf ich den Unterschied für eine Erwärmung und Abkühlung bestimmte. Die Korrektion war — 1·4 Minuten.

In folgender Tabelle ist $A = 100{\cdot}0$, $x =$ Prozentgehalt an NH_4OCN, $K = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$, Temperatur $= 99{\cdot}2^0$, $\mu =$ spezifische Leitfähigkeit. t ist schon korrigiert eingetragen.

Tabelle 31.

$^1/_8$-norm. Lösung.

Zeit	μ	x	$k.10^5$
1·6	24×10^{-6}	0·27	73
3·6	53×10	0·60	72
6·6	98×10	1·15	76
8·9	124×10	1·49	74
10·6	142×10	1·70	70
19·6	240×10	2·90	68

Diese Zahlen sind in einer Kurve (Fig. 6) gegeben.

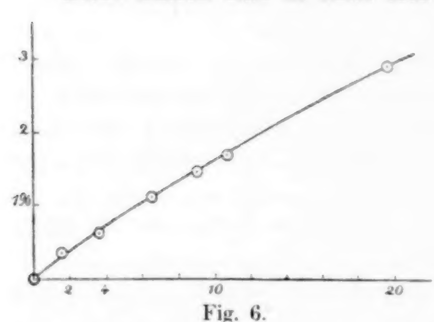


Fig. 6.

Die Konstanten sind etwas kleiner als die für die Säureversuche. Man muss aber hier in Betracht ziehen, dass die Gegenreaktion:

$$NH_4^{\cdot}OCN' \rightarrow CO(NH_2)_2$$

stark hemmend wirkt.

Bei den ersten Zeiten würde ein Zeitfehler einen verhältnismässig grossen Unterschied in den Konstanten verursachen. Mit der $^1/_{16}$-norm. Lösung habe ich folgende Zahlen bekommen.

Zeit	μ	x	$k.10^5$
6·6	55×10^{-6}	1·26	85
10·6	87×10	2·04	84

Hier ist der Wert etwas näher dem Wert für Säuren, — 102, und es ist wohl nicht unberechtigt zu schliessen, dass er für die Zeit 0 extrapoliert, mit dem der sauren Lösungen identisch werden würde.

Eine weitere Prüfung der Theorie ergab folgende Überlegung: Die Harnstofflösung wurde in einer gut ausgedämpften Flasche aufbewahrt.

Ich bemerkte, dass ihre Leitfähigkeit nach zwei Tagen nicht zugenommen hatte.

Aus diesem Grunde habe ich angenommen, dass dieser Reaktion ein grosser Temperaturkoëffizient zukommt.

Es wurden daher Versuche bei 90·1° ausgeführt und folgende Zahlen erhalten.

Tabelle 32.

$^1/_8$-norm. Lösung.

Zeit	$\mu.10^{-6}$	x	$k.10^5$
3·6	19	0·21	25
7·1	35	0·40	24
9·7	46	0·52	23
20·6	87	0·99	21

Die Abnahme der Konstanten, welche zu erwarten ist, kann man hier etwas besser als in Tabelle 31 erkennen.

Dies entspricht einem Koëffizienten 3·60 für 10°.

Die Zersetzung durch Säuren sollte demnach auch einen grossen Temperaturkoëffizienten haben.

Tabelle 33.

$^1/_8$-norm. HCl + $^1/_8$-norm. Harnstoff. 90·1°.

Zeit	$A-x_{(1)}$	$A-x_{(2)}$	$A-x_{(D)}$	$k.10^5$
0	15·28	15·28	15·28	—
73	14·40	14·50	14·45	33
188	13·30	13·30	13·30	32
220	12·98	13·02	13·00	32

Dieselbe Lösung bei 99·2° ergab die Konstante 101. Der Koëffizient für 10° ist also 3·5. Dieser Koëffizient ist nun viel grösser, als er bei dieser Temperatur gewöhnlich gefunden worden ist. Dass die beiden Reaktionen denselben Wert geben, ist ein weiterer Beweis dafür, dass es sich in beiden Fällen um dieselbe Reaktion handelt.

Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion zwischen Harnstoff und NH_4OCN wurde schon von Walker und Hambly[1]) festgestellt, und zwar aus dem Verhältnis der Konzentrationen im Gleichgewichtszustande:

$$K = \frac{C_{NH_4^{\cdot}} \times C_{CNO'}}{C_{\text{Harnstoff}}} = 0{\cdot}00026.$$

Dieser Wert wurde bei 100° gefunden, aber eine Änderung der Temperatur änderte den Wert scheinbar nur in geringem Masse.

Wir können aus meinen Versuchen zum Wert von K auf eine andere Weise gelangen. K ist gleich dem Quotienten von k durch k' [Gleichung (1)]: k habe ich durch die Versuche mit Säuren bestimmt, k' lässt sich aus den Versuchen von Walker und Hambly berechnen.

Für 99·2° ist: $$k = \frac{113.10^{-5}}{0{\cdot}4343} = 260.10^{-5},$$

" 90·1° ": $$k = \frac{36.10^{-5}}{0{\cdot}4343} = 83.10^{-5}.$$

Für diese Temperaturen ist k' annähernd 5·3 und 2·7. Für die Gleichgewichtskonstante haben wir also:

$$K_{99\cdot2} = \frac{260.10^{-5}}{5{\cdot}3} = 0{\cdot}00050,$$

$$K_{90\cdot1} = \frac{83.10^{-5}}{2{\cdot}7} = 0{\cdot}00031.$$

[1]) loc. cit.

Von diesen Zahlen ist die für 90·1° 0·00031 mit der von Walker gefundenen praktisch identisch; die von 99° weicht erheblicher ab: k_1 ist aus Walker und Hamblys Versuchen nur mit einer erheblichen Extrapolation für diese Temperatur zu ermitteln, so dass die Übereinstimmung bei der grossen Empfindlichkeit von K auch hier noch als durchaus befriedigend gelten kann.

Acceptieren wir diese Änderung von K mit der Temperatur, so scheint im Gegensatz zu Walkers Messungen das Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Cyanat sich ein wenig mit der Temperatur zu verschieben.

Das Gleichgewicht verschiebt sich bei steigender Temperatur, und zwar zu Gunsten des Ammoniumcyanats, d. h. beim Übergang von Harnstoff in NH_4OCN wird Wärme absorbiert. Eine Kontrolle dieser Ansicht ist Mangels thermochemischer Daten über die Cyansäure nicht möglich: überhaupt muss hervorgehoben werden, dass die Werte von k' durch Extrapolation aus Messungen von 25—80° gewonnen worden sind, und daher auf einige Prozente unsicher sind. Aus diesem Grunde ist dieser Schluss auf eine Gleichgewichtsverschiebung ein ziemlich unsicherer.

Endlich muss, wenn die aufgestellte Theorie den Thatsachen entspricht, zwischen der Geschwindigkeit meiner Reaktion:

$$CO(NH_2)_2 = CNONH_4 \quad \text{(Geschwindigkeitskonstante } k\text{)},$$

und der von Walker gemessenen:

$$CNONH_4 = CO(NH_2)_2 \quad \text{(Geschwindigkeitskonstante } k_1\text{)},$$

und endlich dem von Walker und Hambly ebenfalls gemessenen Gleichgewicht zwischen Ammoniumcyanat und Harnstoff die Beziehung bestehen, die allgemein bei umkehrbaren Reaktionen statthat:

$$\frac{k}{k_1} = K, \quad \text{oder:} \quad k_1 = \frac{k}{K}.$$

Es soll nun zunächst erklärt werden, warum die Geschwindigkeit der Zersetzung durch Säuren bei steigender Konzentration der letzteren abnimmt (s. Tabellen 5—15 und Fig. 2). Walker[1]) hat schon gezeigt durch die Abnahme, welche die Leitfähigkeit der Salzsäure durch Harnstoffzusatz erfährt, dass Harnstoff und Salzsäure in einer wässerigen Lösung bei 25° miteinander teilweise verbunden sind. Er hat die Existenz der Verbindung $CO(NH_2)_2.HCl$ nachgewiesen und die Konzentration derselben in normaler Lösung gemessen. Bei 35° [2]) war die Menge des gebundenen Anteils nicht messbar geändert.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 334 (1889).

[2]) Walker, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4115.

Ich habe Leitfähigkeitsmessungen bei 25 und 99° ausgeführt, um zu sehen, ob auch bei 99° der gebundene Anteil in ähnlichem Betrage vorhanden wäre.

Es wurden äquivalente Mengen von Salzsäure und Harnstoff — $^1/_2\,CO(NH_2)_2 + HCl$, bei 25° in normaler Konzentration genommen und die Leitfähigkeit mit der der HCl verglichen[1]).

HCl	$R = 200$	$a = 40{\cdot}25$
$^1/_2\,CO(NH_2)_2 + HCl$	$R = 200$	$a = 34{\cdot}85$
Bei 99°:		
HCl	$R = 100$	$a = 38{\cdot}17$
$^1/_2\,CO(NH_2)_2 + HCl$	$R = 100$	$a = 33{\cdot}40$

Bei 25° ist die Abnahme der Leitfähigkeit 22%, bei 99° 19%. Daraus kann man schliessen, dass die Verhältnisse bei 99° nicht sehr verschieden sind von denen bei 25°.

Nimmt man an, dass nur der freie Anteil des Harnstoffs an der Reaktion $CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4OCN$ teilnimmt, so ist leicht einzusehen, warum ein Überschuss an Säure verzögernd wirkt. Wir haben es hier mit einem Gleichgewicht zu thun:

$$\frac{CO(NH_2)_2 \times HCl}{CO(NH_2)_2,\ HCl} = K.$$

Aus den Versuchen von Walker habe ich den freien Anteil des Harnstoffs für die Verhältnisse in den Tabellen 5, 6, 8, 9, 13, 14 berechnet. Für $^1/_8$-norm. $CO(NH_2)_2$ + $^1/_8$-norm. HCl ist der freie Anteil 87%. Als eine erste Annäherung dürfen wir diesen Wert für 99° benutzen. Die Konstante war hier 98 am Anfang: wäre der ganze Harnstoff frei gewesen, so könnte man den Wert 113 dafür erwarten.

Aus den Konstanten der anderen Tabellen kann man den Prozentgehalt an freiem Harnstoff berechnen. In folgender Tabelle sind diese so berechneten Zahlen mit denen aus den Walkerschen Versuchen berechneten verglichen.

Konzentration des Harnstoffs	Konzentration des HCl	X_1	X_2
Norm.	Norm.	53·2%	47%
$^1/_2$-norm.	$^1/_2$-norm.	65·6%	62%
$^1/_4$-norm.	$^1/_4$-norm.	78·4%	77%
$^1/_8$-norm.	$^1/_8$-norm.	87 %	87%
$^1/_8$-norm.	$^1/_2$-norm.	62 %	62%
$^1/_8$-norm.	Norm.	44 %	42%

[1]) R ist der Vergleichswiderstand, a die Einstellung auf der Brücke; da es nur auf die prozentische Abnahme der Leitfähigkeit ankommt, genügen diese Daten.

X_1 sind die Werte vom Gleichgewichte $\frac{CO(NH_2)_2 \times HCl}{CO(NH_2)_2 HCl} = K =$ 0·00407 [1]) berechnet, X_2 die aus meinen Versuchen.

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend, und man kann mit Sicherheit sagen, dass der freie Harnstoff für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebend ist.

Da nach dem Obigen die Zersetzung von Harnstoff vorzugsweise über NH_4OCN geht, fragt es sich, ob dieses Produkt nicht auch als Zwischenstoff bei der Fermentwirkung auf Harnstoff entstehen könnte. In der Litteratur der Harnstoffgärung finde ich nirgends eine Angabe über das Vorhandensein eines solchen Stoffes, und man wird vorläufig annehmen dürfen, dass die Mikroben und ebenso das Enzym „Urease“ eine direkte Wirkung auf Harnstoff haben, obgleich dies nicht der Fall ist bei Säuren und anderen Stoffen bei höherer Temperatur.

VI. Schluss.

Bei kinetischen Untersuchungen sind zahlreiche Beispiele vorhanden, wo die Ordnung der Reaktion niedriger gefunden worden ist als die aus der Gleichung beurteilte Zahl der reagierenden Molekeln. Diese Abweichungen sind gewöhnlich dem Auftreten von Zwischenprodukten zugeschrieben worden. Doch ist die Annahme eines Zwischenprodukts oft nur als ein Ausweg zur Umschreibung von Thatsachen zu bezeichnen.

In vorhergehender Arbeit denke ich einen Fall gefunden zu haben, wo aus der Messung der Geschwindigkeit Schlüsse auf den Mechanismus der Reaktion gezogen wurden, deren Richtigkeit nachher durch Analyse nachgewiesen werden konnte.

Weiter geht aus dieser Arbeit hervor, dass Harnstoff als ein Stoff von ziemlich grosser Beständigkeit anzusehen ist. Seine scheinbare Zersetzung ist durch die Umwandlung in NH_4OCN bedingt. Diese Beständigkeit in Lösung ist nicht ganz so auffällig, wenn man sich daran erinnert, dass die substituierten Harnstoffe, z. B. α-Diäthylharnstoff, sich unzersetzt destillieren lassen.

Eine unmittelbare verseifende Wirkung von Säure auf Harnstoff findet kaum bei 100° statt; für Alkali gilt dasselbe, solange wir nicht zu grosse Konzentrationen anwenden. Mit normalem Alkali lässt sich eine direkte Wirkung auf Harnstoff schon nachweisen. Die Zersetzbarkeit durch Säuren und Alkalien ist eine Eigenschaft von allen

[1]) Diese Zeitschr. 4, 326 (1889).

Säureamiden, und man kann sich die Frage stellen, ob sich auch nicht in anderen Fällen diese Zersetzbarkeit auf die Bildung unbeständiger Zwischenprodukte zurückführen lasse. Bei Acetamid ist diese Möglichkeit durch die oben erwähnte Arbeit ziemlich ausgeschlossen, und aus den Formeln von anderen Amiden ist nicht leicht zu sehen, was es für ein Zwischenprodukt in solchen Fällen geben kann.

Zusammenfassung.

Kurz zusammengefasst sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit folgende:

1. Harnstoff wird bei 100° von Wasser, Säuren oder Alkalien nicht merklich verseift. Die Zersetzung von Harnstoff wird durch seine Umwandlung in Ammoniumcyanat bedingt.

2. Mit grösseren Konzentrationen von Alkali (z. B. 4-norm. $NaOH$) findet neben dieser Umlagerung auch eine direkte Verseifung statt.

3. Die Reaktion $CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4OCN$ verläuft nach dem Schema der ersten Ordnung: der Temperaturkoëffizient dieser Reaktion ist 3·6 (90—99°).

4. Das Gleichgewicht $K = \frac{CNO' \times NH_4^{\cdot}}{CO(NH_2)_2}$ scheint sich im Gegensatz zu Walkers Messungen bei steigender Temperatur in geringem Masse zu Gunsten des Ammoniumcyanats zu verschieben.

5. Das Gleichgewicht der Salzbildung $K' = \frac{CO(NH_2)_2 \times HCl}{CO(NH_2)_2\, HCl}$ wird bei Erhöhung der Temperatur kaum geändert.

6. Die Reaktion:

$$CO(NH_2)_2\ (\rightarrow NH_4OCN) \rightarrow (NH_4)_2CO_3$$

ist nicht in messbarer Weise umkehrbar.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1900—1902 im Physikalisch-Chemischen Institut zu Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, spreche ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen besten Dank aus.

Ebenso ergreife ich hier Gelegenheit, Herrn Privatdozent Dr. Max Bodenstein, unter dessen Leitung die späteren Stufen der Arbeit ausgeführt wurden, meinen wärmsten Dank zu sagen. Endlich bin ich Herrn Privatdozent Dr. R. Luther und Herrn Assistent Dr. Böttger für viele erteilte Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Referate.

146. Zur Stereochemie der Piperidinreihe von W. Hohenemser und R. Wolffenstein (Ber. **34**, 2420—2423. 1901). In Verfolgung schon früher beobachteter Regelmässigkeiten über die verschiedene Beeinflussung des Drehvermögens in der Piperidinreihe, wenn eine Alkylgruppe am Stickstoff, resp. an einem α-Kohlenstoff eintritt, haben die Verff. besonders den verschiedenen Einfluss von Substituenten auf das Drehvermögen des Coniins näher untersucht. Die folgende Tabelle lässt erkennen, dass mit der Vergrösserung des Alkylrestes in *N*-Stellung eine Erhöhung, in α-Stellung eine Verminderung des Drehvermögens einhergeht.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
α-Methylpiperidin (Pipekolin)	36·9 °	36·5 °
α-Methyl-*N*-äthylpiperidin	101·06	128·3
α-Methyl-*N*-propylpiperidin	100·34	141·4
α-Methyl-N-isoamylpiperidin	88·86	150·1
α-Propylpiperidin (Coniin)	15·7	19·94
α-Propyl-*N*-methylpiperidin	81·33	114·67
α-Propyl-*N*-äthylpiperidin	75·63	117·21
α-Propyl-*N*-propylpiperidin	76·21	128·80
α-Propyl-*N*-isoamylpiperidin	75·14	148·02

W. Böttger.

---

147. Zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds von Arthur Marcuse und Richard Wolffenstein (Ber. **34**, 2430—2432. 1901). Mit $\alpha\alpha'$-Lupetidin giebt Wasserstoffperoxyd eine Verbindung, in welcher auf ein Verbindungsgewicht des Peroxyds zwei Verbindungsgewichte der Base kommen. Dieses Verhalten des Wasserstoffperoxyds als zweibasische Säure erinnert an das von Melikoff und Pissarjewski bei der Bildung des Ammoniumperoxyds beobachtete. — Die Verff. weisen ferner darauf hin, dass der saure Charakter des Wasserstoffperoxyds durch Wolffenstein schon vor Bredig (Ber. **27**, 3311) bewiesen und betont worden sei.

W. Böttger.

---

148. Über Kobalt- und Nickeljodat. Studien über die Löslichkeit der Salze VIII. von A. Meusser (Ber. **34**, 2432—2442. 1901). Von Kobalthydrat konnte der Verf. nur die Existenz des Tetra- und Dihydrats nachweisen. Die Angaben über das Hexa-, Penta- und Trihydrat sind wahrscheinlich nicht zutreffend, wenn sie auch nicht als widerlegt anzusehen sind. Das Tetrahydrat bildet sechsseitige Tafeln, die Löslichkeit beträgt zwischen 0 und 65° 0·54—2·17 %. Oberhalb 24° ist das Tetrahydrat in Berührung mit gesättigter Lösung das am wenigsten beständige Salz. — Das Dihydrat ist bis 63° das beständigste Hydrat. Die Löslichkeitskurve (die Löslichkeit beträgt bei 0 und 100° 0·32, resp. 1·02 %)

verläuft beständig unter der des Tetrahydrats; 63° ist der Schnittpunkt mit der Kurve des wasserfreien Salzes, das oberhalb dieser Grenze die beständigere Phase darstellt. Die Löslichkeitskurve des blauvioletten wasserfreien Salzes verläuft sinkend, bei 18° ist die Löslichkeit 1·03%, bei 100° 0·69%. Die Bestimmungen waren sehr zeitraubend, da sich das Gleichgewicht nur ausserordentlich langsam einstellt.

Die Untersuchung des Nickeljodats führte auf ein Tetrahydrat, das zwischen 0 und 10°, z. B. beim Vermischen von entsprechend konzentrierten Lösungen von Natriumjodat und Nickelnitrat krystallisiert, ferner auf ein α- und β-Dihydrat und auf das wasserfreie Salz. Das α-Dihydrat ist gegenüber dem β-Hydrat instabil und entsteht, wenn die Krystallisationstemperatur 25—30° beträgt. Das β-Dihydrat krystallisiert aus einer in Bezug auf dieses Hydrat übersättigten Lösung zwischen 50 und 70°. Das wasserfreie, farblose Salz ist oberhalb etwa 73° das stabilste. Es wird am einfachsten durch Erhitzen von Nickelnitrat und Jodsäurelösung im Einschlussrohr auf 120° erhalten. Die Löslichkeit beträgt für das Tetrahydrat bei 0° 0·73%, bei 30° 1·41%, für das α-Dihydrat bei 0° 0·53%, bei 50° 1·78%, für das β-Dihydrat bei 8° 0·52%, bei 50° 0·81%, bei 80° 1·12%, für das wasserfreie Salz bei 30° 1·14%, bei 50° 1·07%, bei 90° 0·99%. Bis 73° ist das β-Dihydrat die stabilste Phase, bis 25° das Tetrahydrat, von da bis 73° ist das wasserfreie Salz die am wenigsten stabile, resp. die instabile Phase.

W. Böttger.

---

149. Über die Luminescenzspektren der seltenen Erden von E. Baur und R. Marc (Ber. **34**, 2460—2466. 1901). Die Verff. haben den Beweis erbracht, dass die Verbindungen von Ittrium, Gadolinium und Lanthan keine diskontinuierlichen Spektren besitzen; vielmehr sind die beobachteten Linien auf einen Gehalt an Verbindungen von Erbium, Neodym und Praseodym zurückzuführen. Der Charakter der Luminescenzspektren der genannten Verbindungen ist mit dem Prozentgehalt, bis zu welchem sie anderen Oxyden oder Salzen beigemengt sind, derart veränderlich, dass die Spektren bei einem Gehalt von $^1/_{10}$—1% am besten entwickelt sind; bei einem Gehalte von 5% lassen sie stark nach und verlöschen, wenn die Beimengung 10% beträgt. Als Lösungsmittel für die fraglichen Verbindungen eignen sich vorwiegend Kalk und Calciumsulfat, weniger brauchbar sind Baryum- und Strontiumsulfat, ungeeignet sind Aluminium- und Zinksulfat. Ein Gehalt von $^1/_{10}$% Eisen vermindert das Leuchtvermögen. — Samariumverbindungen scheinen kein sichtbares Luminescenzspektrum zu besitzen.

W. Böttger.

---

150. Über Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze von W. Manchot und O. Wilhelms (Ber. **34**, 2479—2490. 1901). Die bei der Wechselwirkung zwischen Wasserstoffperoxyd, Ferrosulfat und Kaliumjodid in neutraler Lösung gebildete Menge Jod entspricht auf ein Verbindungsgewicht Ferrosalz zwei Äquivalenten Sauerstoff, resp. unter Beachtung, dass auch beim Übergang in die Ferristufe ein Äquivalent Sauerstoff verbraucht wird, von drei Äquivalenten Wasserstoffperoxyd. Dass die thatsächlich gefundenen Zahlen für die ausgeschiedene Jodmenge einem etwas kleineren Verbrauche entsprechen, erklärt sich durch Nebenreaktionen, im besonderen durch die Umsetzung zwischen Ferrosalz und einem intermediär gebildeten Superoxyd. Daraus folgern die Verff.

dass die Reaktion keine katalytische ist, und dass die Zusammensetzung des Eisensuperoxyds nicht FeO_2, sondern vermutlich Fe_2O_5 ist. Die Versuche über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Ferrosalz ohne die Gegenwart von Kaliumjodid lassen erkennen, dass auf ein Verbindungsgewicht Ferrosalz 1—1$^1/_2$ Verbindungsgewichte (und zwar eher 1$^1/_2$) H_2O_2 verbraucht werden.

Auf Ferrisulfat wirkt Wasserstoffperoxyd ebenfalls ein, aber die Umsetzung erfolgt erheblich langsamer als mit Ferrosulfat. In saurer Lösung ist eine deutliche Verzögerung der Umsetzung von Wasserstoffperoxyd mit Ferro- und mit Ferrisalz zu beobachten; unter sonst gleichen Bedingungen ist die Anfangsgeschwindigkeit mit dem Oxydulsalz grösser. Den wesentlichen Grund für diese Erscheinung sehen die Verff. in der Verlangsamung der Oxydation des Ferrosalzes einerseits und der Bildung des Superoxyds aus dem Ferrisalz andererseits. *W. Böttger.*

---

151. Dissociation der Schwefelmolekeln S_8 von Heinrich Biltz (Ber. **34**, 2490—2495. 1901). Der Inhalt der Abhandlung ist inzwischen schon ausführlicher (**39**, 323) mitgeteilt worden. *W. Böttger.*

---

152. Die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilatorenwirkung von Joh. Pinnow (Ber. **34**, 2528—2543. 1901). Der Verf. teilt Versuche von qualitativem Charakter mit, durch die gezeigt wird, dass die Lichtabsorption farbloser Stoffe durch die schwächende Wirkung, die dieselben auf die Intensität fluoreszierender Lösungen haben, erkannt werden kann. So stellte sich zum Beispiel heraus, dass die beim Belichten unter Jodabscheidung erfolgende Zersetzung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumjodid vermindert wird, wenn das Licht durch eine Lösung von Chininbisulfat oder Acridin filtriert wird. Entsprechend nimmt die Zersetzung zu, wenn zur Lösung von Jodwasserstoff Chininbisulfat oder Acridin gesetzt wird. Diese Erscheinungen, wie auch die, dass durch Erhöhung des Zusatzes von Schwefelsäure die erhöhende Wirkung des Zusatzes von Chinin oder Acridin auf die Zersetzung mehr oder weniger kompensiert wird, hängen nach dem Verf. mit den entsprechenden Veränderungen der Fluorescenz, z. B. einer Chininlösung (der Verminderung durch HJ und der Kompensation durch Schwefelsäure) derart zusammen, dass Chinin für die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Lichte die Rolle eines Sensibilisators spielt. *W. Böttger.*

---

153. Über die Existenz des Trichlorotriaquochroms von P. Pfeiffer (Ber. **34**, 2559—2564. 1901). Es wurde festgestellt, dass eine bei 0° bereitete Lösung der Verbindung $CrCl_3 . 2\,ClHPy . 3\,H_2O$ unmittelbar nach ihrer Herstellung nur zwei Verbindungsgewichte Chlor beim Fällen mit Silbernitrat ergiebt. Dies drückt der Verf. durch das Schema:

$$\left[Cr\,{}^{Cl_3}_{3\,H_2O} + 2\,HClPy\right] = \left[Cr\,{}^{Cl_3}_{(H_2O)_3}\right] + 2\,Cl' + 2\,HPy^{\cdot}$$

aus, welches erkennen lässt, dass das Salz eine Trichlorotriaquochromverbindung ist (vergl. das Referat über die Arbeit von Werner und Gubser S. 239). Bei der Ermittelung der Zahl der durch $Ag^{\cdot}$ fällbaren Verbindungsgewichte Chlor machte sich die Erscheinung geltend, dass die Klärung bis zur zehnfachen Zeit bean-

spruchte, wenn eine Silbernitratmenge angewendet wurde, die 2·4 Verbindungsgewichten Chlor entsprach, als wenn die für 2 Chlor benötigte Silbernitratmenge zur Anwendung gelangte. *W. Böttger.*

---

154. Über die Existenz des Ammoniums von Otto Ruff (Ber. 34, 2604—2607. 1901). Bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak unter Kühlung mit Alkohol und flüssiger Luft konnte keine Blaufärbung der Lösung, welche der Verf. analog der Bildung von blauem KNH_3 (bei Verwendung von KJ für NH_4J) als Kriterium für die Entstehung von NH_4 ansieht, wahrgenommen werden. Dies ist auch dann nicht der Fall, wenn das Elektrolysiergefäss zugeschmolzen wird, wobei sich durch Anhäufung des gasförmigen Zersetzungsprodukts — H — ein ziemlich erheblicher Druck ausbildet.

Die rein begriffliche Bedeutung des Ammoniums ersetzt der Verf. durch die Hypothese, dass Ammonium entsprechend der dem KNH_3 analogen Formel $H.NH_3$ Wasserstoffammoniak sei. Dadurch sollen sich die verschiedenen, diese Frage betreffenden Beobachtungen erklären lassen. *W. Böttger.*

---

155. Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs von Adolf Baeyer und Victor Villiger (Ber. 34, 2679—2698. 1901). Von Collie und Tickle ist bereits früher versucht worden, die Eigenschaft vieler sauerstoffhaltiger Verbindungen, z. B. des Dimethylpyrons, mit Säuren Salze zu bilden, auf den Übergang des Sauerstoffs aus der zweiwertigen in die vierwertige Stufe analog dem gemutmassten Verhalten des Stickstoffs, z. B. bei der Bildung von Ammonsalzen, zurückzuführen. Die Verff. bringen zahlreiche experimentelle Argumente aus der organischen Chemie für die Auffassung (Oxoniumtheorie) bei, dass die Sauerstoffsalze keine Verbindungen des zweiwertigen Sauerstoffs im Sinne der älteren Valenztheorie sind, und dass dieselben Einflüsse, die die Basizität des Stickstoffs erhöhen und verkleinern, in demselben Sinne die Basizität des Sauerstoffs bestimmen. Die in erster Linie auf die Feststellung des Verhaltens der Peroxyde gegen Säuren gerichteten Versuche ergeben, dass diese Affinitäten mit der Salzbildung nichts zu thun haben. Wegen der Beziehung dieser Theorie zu den verschiedenen Ansichten über den Einfluss der Bindung des Sauerstoffs auf seine Valenz und wegen der experimentellen Einzelheiten, die sich auf Versuche mit Ferro-, Ferri- und Kobalticyanwasserstoffsäure, Phosphorwolframsäure und Platinchlorwasserstoffsäure einerseits, und mit Äthern, Äthylenoxyd, Alkoholen, Säuren, Estern, Aldehyden und Ketonen beziehen, muss auf das Original verwiesen werden.

In einer zweiten, die Oxoniumtheorie betreffenden Mitteilung (Ber. 34, 3612—3618) berichtigen die Verff. zwei frühere Angaben und erörtern im besonderen die Frage, ob die salzartigen Sauerstoffverbindungen unter die Salze oder unter die Molekular-, resp. Krystallverbindungen zu zählen sind. Die Verff. stellen diese Verbindungen den Salzen der schwachen Aminbasen an die Seite. Schliesslich betonen die Verff., dass eine Bereicherung der Erfahrungen auf diesem Gebiete durch die Hilfsmittel der physikalischen Chemie erwünscht sei (s. Ref. 175).
W. Böttger.

---

156. Über einige krystallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums von O. Brunck (Ber. 34, 2733—2735. 1901). Beim Zusammenschmelzen

entsprechender Mengen der betreffenden Metalle (event. unter einer Kochsalzdecke) erhielt Verf. nach Ausziehen der Schmelze mit 2—3% Salzsäure folgende Verbindungen: Cu_4Al_9 (4·118), $FeAl_3$ (3·734), $NiAl_3$ (3·681), Co_3Al_{13} (3·492), Mn_2Al_7 und Pt_3Al_{10} (6·688). Die in Klammern angegebenen Zahlen geben die reduzierten spezifischen Gewichte an. Der Nachweis, dass es sich thatsächlich um chemische Individuen und nicht um Gemische (event. mit Verbindungen) handelt, die unter gleichen Bedingungen, aber bei unabhängigen Versuchen dargestellt, gleiche Eigenschaften besitzen, erscheint dem Ref. nicht zweifelfrei. *W. Böttger.*

---

157. **Über Aktivierung des Sauerstoffs.** VII. Mitteilung: **Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe** von C. Engler und W. Frankenstein (Ber. **34**, 2933—2941. 1901). Bei der Wechselwirkung zwischen Dimethylfulven $[(CH_3)_2C:C_5H_4]$ und Luftsauerstoff bildet sich besonders bei niedrigerer Temperatur ein Peroxyd, das mit Erhöhung der Temperatur mit zunehmender Geschwindigkeit ein von dem Peroxyd verschiedenes Oxydationsprodukt giebt. Das Peroxyd ist demgemäss bei höherer Temperatur explosiv. Im übrigen bethätigt es sich anderen Stoffen gegenüber nur in geringem Grade als Oxydationsmittel, was indessen besonders mit der geringen Löslichkeit zusammenhängt. Durch Schütteln der Peroxyde vom Hexylen und Dimethylfulven in Benzollösung mit Indigolösung bis keine Entfärbung mehr eintrat, liess sich zeigen, dass die Hälfte des bei der Peroxydbildung aufgenommenen Sauerstoffs an den Acceptor abgegeben — aktiviert wird. *W. Böttger.*

---

158. **Über das radioaktive Blei** von K. A. Hofmann und Ed. Strauss (Ber. **34**, 3033—3039. 1901). Auf Grund ihrer Versuche, deren eingehendere Mitteilung hier unterbleiben muss, gelangen die Verff. zu der Ansicht, dass die Beimengung des aus den früher (**41**, 234) erwähnten Mineralien dargestellten Bleisulfats, welche das letztere radioaktiv macht, nicht mit Radium-, Polonium- oder Aktiniumverbindungen identisch sein kann. Denn Gemenge von Bleisalz mit den leuchtenden Verbindungen verhalten sich abweichend, indem sie z. B. bei der von den Verff. gewählten Arbeitsweise inaktives Bleisulfat geben. — Auf die photographische Platte wirkt besonders das Sulfat; durch Abrauchen mit Salpeter- und Schwefelsäure, sowie durch mehrstündiges Erhitzen bei Luftzutritt auf 450° wird die Wirkung sehr erhöht. Auf das Elektroskop wirken zwar die verschiedenen radioaktiven Verbindungen des Bleies gleichartig, aber es zeigt sich, dass die entladende Wirkung eines Präparates viel schwächer ist als die eines Poloniumpräparates, während hinsichtlich der photographischen Wirkung das gegensätzliche Verhältnis besteht. *W. Böttger.*

---

159. **Zur Kenntnis der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide** von A. Hantzsch und E. Voegelen (Ber. **34**, 3142—3163. 1901). Durch die in dieser Abhandlung mitgeteilten Versuche wird bewiesen, dass die bisher für Imidohydrine angesehenen Säureisoamide nicht mono-, sondern bimolekular sind, und dass ihre Lösungen im Gegensatz zu den Säureamiden Leiter für den elektrischen Strom sind. Wegen der Einzelheiten zur Begründung der von den Verff. vorgeschlagenen Formel sei auf die Abhandlung verwiesen. Bemerkenswert ist ferner, dass die Isoamide zu den Amiden nicht im Verhältnis der „echten"

Tautomerie stehen, sondern dass sie polymer sind. Die Isoamide bilden sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze. — Die spezieller angegebenen Versuche beziehen sich auf das unterschiedliche Verhalten des sogen. Glykolimidohydrins und des Glykolamids gegen Salzsäure, Natronlauge, resp. Essigsäureanhydrid, ferner auf das Verhalten von Karbonsäure-, resp. Sulfonsäureamiden gegen Natronlauge. Im Anschluss hieran werden folgende Affinitätsgrössen (bei 25° gemessen) mitgeteilt:

Saccharin	$K = 0{\cdot}387$
o-Sulfaminbenzoësäure	$K = 0{\cdot}206$
p- „	$K = 0{\cdot}0256$.

W. Böttger.

---

160. Über Baryumoxalate. Studien über die Löslichkeit der Salze von E. Groschuff (Ber. **34**, 3313—3325. 1901). Von den in der Litteratur angegebenen Hydraten des normalen Oxalats konnte der Verf. alle bis auf das Monohydrat bestätigen. Die Bestimmungen wurden durch Eindampfen von 400—500 ccm der Lösung und durch Wägen des aus dem Oxalat hergestellten Karbonats ausgeführt. Es ergaben sich auf diesem Wege folgende Werte (BaC_2O_4 auf 1000 g Lösung) für das Dreieinhalbhydrat, resp. bei 0° (0·058), 9·5° (0·082), 18° (0·112), 30° (0·170); für das Dihydrat, resp. bei 0° (0·053), 18° (0·089), 30° (0·121), 40° (0·152), 45° (0·169), 55° (0·212), 65° (0·250), 73° (0·285); für das Halbhydrat, resp. bei 0° (0·087), 18° (0·124), 30° (0·140), 40° (0·151), 50° (0·164), 60° (0·175), 75° (0·188), 90° (0·200), 100° (0·211). Zwischen dem Di- und dem Hemihydrat besteht das Verhältnis, dass oberhalb 40° das System Hemihydrat + gesättigte Lösung beständig ist, unterhalb das System Dihydrat + gesättigte Lösung. Die Kurve des Dreieinhalbhydrats verläuft zwischen 0 und 20° oberhalb der des Di- und unterhalb der des Hemihydrats; bei ca. 22° schneidet sie die Kurve des Hemihydrats.

Das saure Baryumoxalat wird beim Lösen zersetzt, bei tieferer Temperatur bildet sich neben Oxalsäure Di-, bei höherer Hemihydrat. Das Salz löst sich nur unterhalb 0°, ohne die erwähnte Spaltung zu erfahren; es befindet sich bis 100° im „Umwandlungsintervall“. *W. Böttger.*

---

161. Über das sogenannte Sulfimid von A. Hantzsch und A. Holl (Ber. 34, 3430—3445. 1900). Das sogenannte Sulfimid SO_2NH besitzt in wässeriger und in Pyridinlösung die dreifache Molekulargrösse. Es erinnert in dieser Beziehung an die Cyanursäure, wenngleich das Trisulfimid nach der Leitfähigkeit den Charakter einer erheblich stärkeren Säure, als es die Cyanursäure ist, hat ($\mu_{69} - \mu_{2218} = 709{\cdot}2 - 772{\cdot}8$). Das Sulfamid, aus welchem das Trisulfimid auf verschiedene Weise hergestellt werden kann, besitzt in wässeriger Lösung nicht in merklichem Betrage den Charakter einer Säure. Für die Lösungen des Trisulfimidkaliums ergaben sich bei 25° die Leitfähigkeitswerte $\mu_{48} - \mu_{3072} = 266{\cdot}8 - 441{\cdot}6$; für das Silbersalz betragen die Werte zwischen $v = 384$ und 1536, resp. 171·0 und 238·2. Der ziemlich grosse Unterschied zwischen dem Kalium- und Silbersalz ist nicht näher erforscht. *W. Böttger.*

---

162. Über die Bildung der Dithionsäure von Julius Meyer (Ber. **34**, 3606—3610. 1901). Wird in eine Aufschlämmung von Ferri-, Kobalti- und Nickeli-

hydroxyd Schwefeldioxyd eingeleitet, so entstehen zunächst die Lösungen der entsprechenden Sulfite; nach einiger Zeit tritt eine Veränderung der Farbe ein, indem sich z. B. nach dem Schema:

$$Fe_2(SO_3)_3 = FeSO_3 + FeS_2O_6$$

das Sulfit und das Dithionat der zweiwertigen Stufe des entsprechenden Metalles bilden. Sulfat bildet sich nur in untergeordnetem Betrage. Da Blei-, Baryum-, Natrium- und Magnesiumsuperoxyd sich nicht in dem gleichen Sinne mit SO_2 umsetzen, sondern in der Hauptsache Sulfat geben, zieht Verf. den (allerdings nicht ganz einwandfreien) Schluss, dass die Umsetzung von MnO_2 mit SO_2 derjenigen des letzteren mit den oben genannten Hydroxyden analog sei. Des weiteren werden noch Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen von *Ba*- und resp. *Na*-Dithionat mitgeteilt, aus denen sich ergiebt, dass die Säure zweibasisch ist.

W. Böttger.

---

163. Über das Reduktionspotential der Aldehyde von E. Baur (Ber. 34, 3732—3735. 1901). Ein Gemisch von 2 ccm 40% Formalin + 50 ccm norm. *NaOH* ergab ein (maximales) Potential von — 0·343 Volt, ein Gemisch von 2 ccm Acetaldehyd mit 50 ccm norm. *NaOH* ein solches von — 0·238 Volt. Die Werte sinken bei längerem Stehen infolge sekundärer Reaktionen. Nach den Versuchen des Verf. depolarisiert Formaldehyd anodisch stärker als kathodisch. Bei der Bethätigung der Kette: Pt | norm. $NaOH$, COH_2 | norm. H_2SO_4 | Pt entsteht an der Kathode Wasserstoffperoxyd, wenn an dieselbe ein Luftstrom geblasen wird.

W. Böttger.

---

164. Zur Inversion des Rohrzuckers von Edmund O. von Lippmann (Ber. **34**, 3747—3750. 1901). Der Verf. hält die von Euler (**36**, 641) auf seine erste Entgegnung hin geltend gemachten Gründe in verschiedenen Beziehungen nicht für ausreichend, um die Ansicht zu stützen, dass die aktiven Zuckermoleküle Ionen seien. Ebenso erkennt der Verf. die Erklärung der katalytischen Wirkung des Wasserstoffions auf die Hydrolyse des Rohrzuckers nicht an, wie er auch die Interpretation der Versuche von Madsen (**36**, 290) und Kullgren (**37**, 613) wegen der Einführung schwer kontrollierbarer Voraussetzungen nicht für einwandfrei hält. Dies betrifft schliesslich auch den von Cohen (**37**, 69) gezogenen Schluss über die verhältnismässige „Stärke“ von Rohrzucker, Fruktose und Glukose. Die Angabe von Cohen, dass bei Mannit Salzbildung ausgeschlossen sei, ist nach dem Verf. dahin abzuändern, dass die Alkalisalze des Mannits leichter zersetzlich sind als die des Rohrzuckers.

W. Böttger.

---

165. Über radioaktive Stoffe von F. Giesel (Ber. **34**, 3772—3776. 1901). Der Verf. hat mit zwei Präparaten von Radiobleisulfat der Herren Hofmann und Strauss Versuche angestellt, deren Ergebnisse die folgenden sind. Das Radiobleisulfat verliert seine Becquerelstrahlung in der circa 3/4 Jahr betragenden Versuchszeit nicht, und es wird durch Kathodenstrahlen nicht zu neuer oder verstärkter Becquerelstrahlung veranlasst. Sämtliche Verbindungen und nicht das Sulfat allein wirken auf die photographische Platte. Das Radiobleisulfat sendet ein Gemisch von Becquerel- und Lichtstrahlen aus, welche konstant durch die ersteren erregt werden. Auch den oben (S. 634) erwähnten Versuch, Bleisalze

durch Vermischen mit Radium, ohne dass dasselbe chemisch nachgewiesen werden konnte, aktiv zu machen, hat der Verf. mit Erfolg ausgeführt. Nach seinen Erfahrungen erachtet es der Verf. noch nicht für erwiesen, dass die aktiven Bleisalze, Salze eines neuen radioaktiven Elements enthalten. — Von den weiteren Mitteilungen sind wohl noch die folgenden von Interesse, dass nämlich an einem Radiumpräparat der von Curie beobachtete Ozongeruch wahrgenommen werden konnte, ferner dass das von einem Radium-Baryumbromidpräparate abdestillierte Krystallwasser aktiv ist. Nach einigen Tagen verschwindet jedoch die Wirkung, womit nach dem Verf. die Vermutung widerlegt ist, dass übergerissenes Radium der Träger der Wirkung ist. *W. Böttger.*

---

166. Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs von Giovanni Pellini (Ber. **34**, 3807—3810. 1900). Bei der Oxydation von Tellur, das aus sorgfältig gereinigtem Diphenyltelluriddibromid hergestellt und im Wasserstoffstrom destilliert worden war, durch Erhitzen mit Salpetersäure von dem spezifischen Gewicht 1·25 zu TeO_2 ergaben sich aus sechs Versuchen die Werte: 127·70, 127·41, 128·05, 127·73, 127·56 und 127·66. Bei der Reduktion des Dioxyds im Wasserstoffstrom wurden die Werte: 127·56, 128·02 und 127·62 erhalten. Die Mittel aus den beiden Reihen sind: 127·65, resp. 127·62. *W. Böttger.*

---

167. Synthetische Wirkung der Hefemaltase von O. Emmerling (Ber. **43**, 3810—3811. 1901). Der Verf. fand, dass aus Mandelsäurenitrilglukosid und Glukose bei Gegenwart von Hefenmaltase in merklichen Mengen Amygdalin entsteht.
W. Böttger.

---

168. Die Einwirkung des Sonnenlichts auf die Enzyme von O. Emmerling (Ber. **34**, 3811—14. 1901). Die bei Luftabschluss und bei Ausschaltung von Mikroben angestellten Versuche ergaben, dass die Wirkung von Invertin, Emulsin und Amylase nicht beeinträchtigt wird; Hefenmaltase und Laktase sind (wenn nicht in der Methode der Analyse Fehlerquellen liegen) nach dem Belichten weniger wirksam. Bei Pepsin und Trypsin ist der Einfluss nur undeutlich.
W. Böttger.

---

169. Über einige komplexe Verbindungen der Uransäure von Herrmann Itzig (Ber. **34**, 3822—3827. 1901). Urantrioxyd löst sich in Lösungen von Wein- und Äpfelsäure, resp. in den Lösungen der sauren Salze auf. Die isolierten festen Verbindungen enthalten ein Verbindungsgewicht UO_3 auf ein Verbindungsgewicht der genannten Stoffe. Die Lösungen der Uranwein- und Uranäpfelsäure, resp. ihrer Salze zeigen eine starke Erhöhung des Drehungsvermögens (M_D beträgt für die Uranweinsäure bei 14° zwischen + 403·9 und 410·2, für das *K*-Salz, $UrO_3.C_4H_5O_6K$ bei 15° zwischen + 500·4—511·1, für die Uranäpfelsäure zwischen — 459·0 bis — 467·3, für das Natriumuranmalat — 681·6 bis — 686·5). Da die Lösungen ausserdem abnorme Reaktionen zeigen, z. B. giebt die Uranweinsäure mit Kaliumsalzen keine Fällung, so liegen komplexe Verbindungen vor. *W. Böttger.*

---

170. Über das Molekulargewicht der Nitrosoaryle von Eug. Bamberger und Ad. Rising (Ber. **34**, 3877—3880. 1901). Aus den kryoskopischen (in Benzol) und

ebullioskopischen (in Aceton) Bestimmungen geht hervor, dass die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen auch bei niedriger Temperatur in Benzol einfaches Molekulargewicht besitzt. Eine Ausnahme machen Nitrosomesitylen und 2·6-Dimethylnitrosobenzol; in Benzollösung sind diese Stoffe zu über 50% in bimolekularem Zustande gelöst, während die Acetonlösungen beim Siedepunkt des Acetons vorwiegend die monomolekularen Verbindungen enthalten. Mit dieser Zustandsänderung hängt offenbar die bekannte Änderung der Farbe zusammen. Die in der Kälte bereiteten matt blaugrün gefärbten Lösungen der beiden Stoffe nehmen beim Erhitzen einen dunkleren Farbton an, der den Lösungen der monomolekularen Nitrosoaryle schon in der Kälte eigentümlich ist. Es ist bemerkenswert, dass die Associationsfähigkeit der Nitrosoaryle durch zwei orthoständige Methylgruppen begünstigt wird. *W. Böttger.*

---

171. Eine Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink von Arthur Rosenheim und Ernst Huldschinsky (Ber. **34**, 3913—3916. 1901). Das Verfahren beruht auf dem, dem Kobaltion ganz entsprechenden Verhalten (S. 242) des Zinkions, mit Ammoniumrhodanid ein komplexes Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2Zn(SCN)_4 + H_2O$ zu bilden, welches in einem Amylalkohol-Äthergemisch (1 : 25) löslich ist. *W. Böttger.*

---

172. Über die Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure von O. Kühling (Ber. **34**, 3941—3945. 1901). Die Widersprüche gegen die Dissociationstheorie, zu denen der Verf. auf Grund seiner Beobachtungen gelangt war, haben durch die Abhandlungen von O. Sackur (Ber. **35**, 94) und G. Bodländer (Ber. **35**, 99) ihre Erledigung gefunden. Die beiderseitigen Entgegnungen, O. Kühling (Ber. **35**, 678) und Bodländer und Sackur (Ber. **35**, 1255) enthalten nichts, das ein näheres Eingehen an dieser Stelle rechtfertigte. *W. Böttger.*

---

173. Über die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat von Peter Klason und John Köhler (Ber. **34**, 3946—3949. 1901). Die Verff. haben die Messungen von Itzig (**41**, 237) mit reinem Ammoniumparamolybdat mit dem Ergebnis wiederholt, dass die von Itzig angegebenen Bestimmungen zu niedrig sind. Ferner wird dargelegt, dass die von Itzig angegebene Regel betreffs des Maximums des Drehungsvermögens und des Verhältnisses des gelösten Molybdats und der Weinsäure, wie wegen der bei grösserer Verdünnung in die Erscheinung tretenden Hydrolyse zu erwarten ist, für verdünntere Lösungen nicht gilt. *W. Böttger.*

---

174. Über radioaktive Stoffe von K. A. Hofmann und E. Strauss (Ber. **34**, 3970—3973. 1901). Die Abhandlung enthält hauptsächlich Argumente zur Stütze ihrer früheren Behauptung gegen die Ansicht von Giesel (S. 636), dass das Radiobleisulfat seine Wirksamkeit keiner von den früher bekannten radioaktiven Beimengungen verdankt. *W. Böttger.*

---

175. Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs von P. Walden (Ber. **34**, 4185—4202. 1902). Die Untersuchung ist auf die experimentelle Prüfung

der Frage gerichtet, ob die Verbindungen des Dimethylpyrons mit Säuren, auf die durch von Baeyer und Villiger die Aufmerksamkeit gelenkt worden ist, den Charakter von Salzen haben, oder ob sie Molekularverbindungen sind. Zu diesem Zwecke wurde der Einfluss des Dimethylpyrons auf den Birotationsrückgang des Traubenzuckers (der Wert der Konstante ist der Konzentration des Hydroxylions proportional, Osaka 35, 685) und auf die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Benzol und Wasser ermittelt, und ferner wurde die Gefrierpunktserniedrigung von Dimethylpyron, Salzsäure und von Gemischen beider, sowie die Leitfähigkeit von Dimethylpyron in flüssigem Schwefeldioxyd, in Acetonitril und in Wasser ermittelt. Aus den Versuchen geht hervor, dass Dimethylpyron eine schwächere Base als Anilin, aber stärker als Harnstoff ist. Aus den Gefrierpunktsbestimmungen und den Leitfähigkeitswerten von Gemischen von Dimethylpyron + HCl ergiebt sich die Affinitätskonstante im Mittel zu 3×10^{-14}. Die aus der geringen Leitfähigkeit des Dimethylpyrons gefolgerte Vermutung, dass das Dimethylpyron amphoteren Charakter hat, erwies sich als begründet, und zwar ergab sich aus den Leitfähigkeitswerten von Gemischen äquivalenter Mengen von Dimethylpyron und $NaOH$ die (Säure-)Affinitätskonstante zu $0{\cdot}88 - 10^{-14}$. *W. Böttger.*

---

176. Über die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren von R. Knietsch (Ber. 34, 4069—4115. 1901). In dem vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage wird zunächst die geschichtliche Entwickelung des Verfahrens geschildert. Die Mitteilungen über die Reinigung der Röstgase, wobei es besonders auf die Entfernung von Arsen, das das Platin unwirksam macht, ankam, über die Kühlung der Kontaktöfen und über die Absorption des im Gasgemisch enthaltenen Schwefeltrioxyds sind von hohem Interesse, insofern dem Leser ein klares Bild von den Schwierigkeiten gegeben wird, die sich der Anwendung eines Verfahrens im grossen Massstabe entgegenstellen. Die mit grosser Energie und mit viel Geschicklichkeit durchgeführte Überwindung derselben gereicht der deutschen chemischen Industrie zur grössten Ehre.

Derjenige Teil des Vortrages, der für die Leser der Zeitschrift von besonderem Interesse ist, „die Theorie des Kontaktprozesses", erfordert eine eingehendere Erörterung, indessen soll davon mit Rücksicht auf den Umstand, dass bald von anderer Seite darauf eingegangen werden wird, zunächst abgesehen werden. Von Interesse ist besonders der Befund, dass bisher kein anderer Katalysator, z. B. auch kein anderes Metall der Platingruppe ebenso wirksam wie Platin befunden worden ist.

Den Schluss der Abhandlung bildet eine Zusammenstellung der numerischen Werte folgender Eigenschaften: Schmelztemperatur, spezifisches Gewicht, spezifische Wärme, Lösungswärme, elektrischer Widerstand, Angreifbarkeit des Eisens, Siedepunkte, Dampfdruck, Ausflussgeschwindigkeit und kapillare Steighöhe für Säuren mit 1—100% SO_3 und für Oleum mit 0—100% (freiem) SO_3. Die Übersichtlichkeit der Tabellen wird durch die beigegebenen Kurven erleichtert. Von der Wiedergabe der Einzelheiten an dieser Stelle kann mit Rücksicht auf die Verbreitung der Berichte abgesehen werden. — Von besonderem Interesse ist der Verlauf der Kurve des Widerstandes für den elektrischen Strom, die für 100% Säure ein nach beiden Seiten sehr steil abfallendes Maximum zeigt. Oleum mit 15% SO_3 zeigt ein Minimum des Widerstandes, der von da ab wieder zunimmt

so dass z. B. ein Oleum mit etwa 35% SO_3 denselben Widerstand hat wie 100% Schwefelsäure. Von besonderem Einfluss auf die Angreifbarkeit von Eisen ist die Auflösung von SO_3 in Schwefelsäure. Bis zur Aufnahme von 10% findet eine starke Abnahme, und mit Vermehrung der gelösten Menge eine rapide Steigerung statt. *W. Böttger.*

Bücherschau.

Chemische Äquivalenztabellen für die Praxis zur schnellen Ermittelung der Beziehungen zwischen Ausgangsmaterial und Produkt für Chemiker, Techniker und Fabrikanten von A. Gimbel und K. Almenröder. 86 S. Hannover, Gebr. Jänecke 1901. Preis M. 3.—.

Es sind in alphabetischer Reihenfolge häufiger vorkommende Stoffe aufgeführt und daneben die Stoffe, welche aus ihnen hergestellt werden können. Zu diesen sind Faktoren gefügt, welche einerseits angeben, wieviel vom Ausgangsstoff auf einen Teil des Produkts zu nehmen ist, andererseits wieviel vom Produkt aus einem Teil des Ausgangsstoffes erhalten wird. Es sind mit anderen Worten die Quotienten der in den Reaktionsgleichungen auftretenden Stoffmengen oder der Verbindungsgewichte berechnet.

Da den Rechnungen die Atomgewichtstabelle der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Grunde gelegt ist, so können sie auch anderen als bloss technischen Zwecken dienen. *W. O.*

Traveaux du Congrès International de Physique réuni à Paris en 1900 par Ch. Ed. Guillaume et L. Poincaré. T. IV. Procès verbaux. — Annexes. — Liste des membres. 169 S. Paris, Gauthier-Villars 1901.

Zu den bereits (**36**, 377) angezeigten drei Bänden Sitzungsberichte der internationalen Physikerversammlung in Paris bildet der vorliegende Band den Schluss, der die mündlichen Verhandlungen wiedergiebt und eine Reihe von Berichten bringt, die in den früheren Bänden nicht Platz gefunden hatten. Die allgemeinen Bemerkungen, mit denen jene Bände angezeigt wurden, finden auch hier ihre sachgemässe Anwendung. *W. O.*

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation von Dr. M. Roloff. IV. und 84 S. Berlin, J. Springer 1902. Preis M. 2.—.

Der Inhalt des Schriftchens ist zuerst in der „Zeitschrift für angewandte Chemie" erschienen und hatte den Zweck, die Leser der letzteren, die sich hauptsächlich in den Kreisen der Techniker finden, mit der neueren Entwickelung der Chemie auf bequeme und doch zuverlässige Weise bekannt zu machen. Man darf sagen, dass der Zweck sehr gut erreicht ist, so dass das Werkchen auch für Mediziner und andere Naturwissenschaftler, welche mit den Grundlagen der Chemie und Physik bekannt sind, gut zur sachgemässen Einführung geeignet ist.

W. O.

Druckfehlerberichtigung zu Band **41**, 4. Heft.

Seite 473, Zeile 7 von oben wolle man lesen Leitfähigkeit für Löslichkeit.

Die Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten.

Von

H. C. Bijl.

(Mit 9 Figuren im Text.)

Über die Stabilität des Westonelementes, das einen Kadmiumamalgampol besitzt, hat sich zwischen W. Jaeger und E. Cohen ein Streit entwickelt.

Prof. Bakhuis Roozeboom, überzeugt, dass keine Entscheidung zu treffen möglich wäre, bevor die Natur der Kadmiumamalgame von verschiedenen Konzentrationen aufgeklärt wäre, veranlasste mich, eine Untersuchung darüber anzustellen.

Die Amalgame sind eine Unterabteilung in dem System von zwei Metallen. Durch die Forschung der letzten Jahre wissen wir, dass dabei eben dieselben Erscheinungen auftreten können, welche bei anderen Systemen von zwei Stoffen beobachtet sind, z. B. dass aus der Schmelze verschiedener Konzentrationen sich die folgenden festen Phasen abscheiden können:

1. die zwei Metalle nebeneinander,
2. ausser jedem der Metalle, eine chemische Verbindung oder mehrere,
3. Mischkrystalle, entweder als kontinuierliche Reihe oder in mehreren Reihen, welche mit grösseren oder kleineren Unterbrechungen aufeinander folgen.

Viele Chemiker haben schon versucht, die Natur der Amalgame aufzuklären. Jede einzelne dieser Untersuchungen will ich nicht besprechen, weil sie aus Zeiten herkommen, worin die neueren Gesichtspunkte über Phasengleichgewichte noch nicht bestanden oder auf diesem Gebiete noch nicht angewandt waren, so dass die neueren hiermit verknüpften Untersuchungsmethoden nicht angewandt werden konnten, und also auch die klare Übersicht fehlt. Nur Kurnakovs[1]) Untersuchungen sind Ausnahmen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 439 (1900).

§ 1. Erstarrungs- und Schmelzungserscheinungen der Kadmiumamalgame.

Von den verschiedenen Methoden, welche gebraucht werden können, um die Natur der Erscheinungen zu erforschen, welche beim Erstarren und Schmelzen einer Mischung von zwei Stoffen auftreten können, konnten für das System *Cd*—*Hg* nur die thermische und dilatometrische mit Erfolg angewandt werden. Die Folgerungen dieser Methoden werden im folgenden Abschnitt verglichen mit den Resultaten, welche die Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens der Kadmiumamalgame geliefert hat.

In erster Linie werde ich über meine Grundstoffe reden.

A. Grundstoffe.

Das Kadmium, das ich in Stäbchen von Merck erhalten hatte, wurde erstens mit Schmirgelpapier glatt abgerieben und nachher in Stückchen zerschnitten. Diese Stückchen stellte ich eine oder anderthalb Stunden in verdünnte Salzsäure, sie wurden hierauf mit destilliertem Wasser abgespült und nachher eine oder zwei Stunden bei 100° getrocknet. Diese Reinigung genügt, auf Grund von Untersuchungen von Jaeger und Wachsmuth[1]), von Cohen[2]) und von mir.

Ich habe auf elektrischem Wege das 9·86-atomprozentige Amalgam hergestellt und durch Zusammenschmelzung das 9·83-atomprozentige. Bei 25° hatten diese beiden die gleiche elektromotorische Kraft gegenüber dem 20·73-atomprozentigen Amalgam. Bei 50° stimmten sie bis auf $^2/_{10000}$ Volt.

Das käufliche Kadmium war also ohne weiteres zu gebrauchen.

Die Kadmiumsulfatlösung, für die später zu besprechenden Elemente, erhielt ich aus dem käuflichen $CdSO_4 \cdot {^8/_3} H_2O$, das auch sehr rein zu bekommen ist.

Um in kurzer Zeit viel *Hg* zu rektifizieren, gebrauchte ich die Hulettsche Methode[3]).

B. Die thermische Methode.

Wie bekannt, beobachtet man bei der thermischen Methode die Temperaturerniedrigung bei langsamer Abkühlung eines Gemisches der zwei Metalle, und aus dem Verlauf dieser Erniedrigung als Funktion der Zeit schliesst man:

---

[1]) Wied. Ann. **59**, 586 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 616 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. **33**, 614 (1900).

1. wann der Krystallisationsprozess anfängt,
2. wann dieser beendigt ist.

Gelingt es, die beiden Punkte zu bestimmen, dann können also aus der Untersuchung der Amalgame verschiedener Konzentration die Linien des Anfanges und des Endes der Erstarrung gefunden werden.

Zuvor will ich die Weise besprechen, in welcher ich meine Amalgame dargestellt habe. In einem Röhrchen wurde erstens eine gewisse Menge *Hg* abgewogen und hiernach die für eine bestimmte Konzentration berechnete Menge *Cd* hinzugefügt und mit dem *Hg* zusammengeschmolzen, um der Oxydation vorzubeugen in einem CO_2-Strom. Dafür habe ich ein kapillares Röhrchen seitwärts am Probierrohr anschmelzen lassen. Hierdurch behielt ich die Öffnung oben frei für das Thermometer.

Bei den Berechnungen habe ich für Atomgewichte die internationalen gebraucht. Der Temperaturgang bei der Abkühlung der geschmolzenen Amalgame wurde in einem Apparat, wie ihn van Eijk[1]) für seine Versuche gebraucht hat, genau beobachtet. Der Apparat war gefüllt mit Paraffinöl, das immer einige Grade niedriger gehalten wurde, als die Temperatur des Anfanges der Erstarrung, die durch vorläufige Versuche ungefähr bekannt war.

Dieser Punkt trat ohne Ausnahme bei den Amalgamen sehr deutlich hervor, da immer einige Verzögerung beim Erstarren auftrat. Wurden die beobachteten Temperaturen als Funktion der Zeit graphisch dargestellt, so trat die Verzögerung deutlich hervor.

Die gefundenen Erstarrungstemperaturen habe ich so bei sinkenden Temperaturen bestimmt, wobei das Ölbad ungefähr 6 oder 7° unter dem gesuchten Punkt war. Auch wurde versucht, den Anfang der Erstarrung zu bestimmen als höchsten Punkt, bei welchem die letzten Krystalle verschwinden. Nun war jedoch nicht zu erwarten, dass Verzögerung beim Verschwinden der Krystalle beobachtet werden konnte. Es stellt sich in der Linie (steigende Temperatur als Funktion der Zeit) nur eine schwache Richtungsänderung dort ein, wo die letzten Krystalle verschwinden. Bisweilen würde es sogar schwer sein, mittels der steigenden Methode die Temperatur mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, wenn nicht die erste Arbeitsweise den richtigen Ort gezeigt hätte. Verständlich ist also, dass die genannten Temperaturen mit der steigenden Methode bisweilen etwas höher oder niedriger gefunden werden als bei der sinkenden; wiewohl das Ölbad auch 7 oder 8° höher als die gesuchte Temperatur gehalten wurde. Die folgende Tabelle giebt einen

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 431 (1899) und **32**, 495 (1900).

Überblick der Ergebnisse, für die Temperaturen des Anfanges der Erstarrung oder des Endes der Schmelzung.

Jeden einzelnen der Versuche, welche zur Bestimmung dieser Temperaturen gedient haben, werde ich nicht erwähnen, da ihre graphischen Bilder dieselbe Grundform haben. Als Beispiel werde ich das 55·1-atomprozentige betrachten, um zugleich die kleine Erstarrungsverzögerung zu zeigen, welche alle Amalgame erkennen lassen (Fig. 1).

Atom°/₀ *Cd*	Anfangserstarrung	
	sinkend	steigend
0	— 38·8	—
0·47	— 36·4	—
0·94	— 34·6	—
5·52	— 1·6	—
12·44	+ 34·0	—
18·39	54·4	53·4
22·21	68·8	schwierig zu beob.
27·22	84·6	85·4
40·04	121·8	122·6
50·28	149·6	150·6
55·10	163·6	164·6
64·33	190·8	188·0
70·90	214·6	—
74·58	237·3	236·8
84·96	273·4	274
100 (*Cd*)	320·8	—

55·1 Atom°/₀ *Cd*	
Temperatur	
sinkend	steigend
171	160
169·4	160·4
168·2	160·7
167	161·1
166·2	161·4
—	161·7
164·4	162·1
163·8	162·4
163·4	162·7
163·2	163·1
163·2	163·4
163·4	163·8
163·6	164·2
163·6	164·7
163·6	165·4
163·5	—
163·4	167·8
163·3	169
163·2	170·2
163	—
162·8	—
162·6	—

Fig. 1.

Jede ¹/₄ Minute wurde die Temperatur notiert. Die Temperatur des Ölbades war:

157° bei der sinkenden } Methode.
178° bei der steigenden }

Gleichartige Form habe ich bei allen Amalgamen gefunden; jedesmal stellte sich die kleine Verzögerung her, was auch bei vielen anderen Metallgemischen hervor tritt[1]).

Stellt man für die besprochenen Konzentrationen die gefundenen Punkte graphisch dar, so bekommt man die Linie *ACB* (Fig. 3, S. 649), welche bei ungefähr 65 Atomprozenten und einer Temperatur von 188°

[1]) Siehe: La constitution des alliages métalliques par M. Roberts-Austen. Rapport présenté au Congrès international de Physique à Paris 1900.

einen Knick zeigt. Hieraus kann man bereits schliessen, dass die flüssigen Phasen aller Konzentrationen mischbar sind, und dass die Erstarrungstemperaturen aller Gemische zwischen denjenigen der Komponenten liegen. Der letzte Umstand ist ein Beweis, dass sich bei der Erstarrung Mischkrystalle bilden müssen, während der Knick andeutet, dass die Mischungsreihe nicht kontinuierlich ist.

Dass die Schmelzkurve von A an sofort ansteigt, ist aus den drei ersten Versuchen ersichtlich, welche mit einem Toluolthermometer von Baudin gemacht wurden, das von 0 bis — 50° in 0·1° geteilt war. Die Röhre mit dem Amalgam befand sich hier in einer zweiten etwas weiteren, welche in ein Bad aus Alkohol und festem CO_2 getaucht war.

Die übrigen Versuche geschahen immer mit einem in 0·2° geteilten Thermometer nach Anschütz.

Die Erstarrungskurve wird durch einige Versuche über die Zusammensetzung der gesättigten Flüssigkeit bestätigt. Diese Flüssigkeit wurde bei bestimmter Temperatur von Krystallen abgesogen, nachdem sie genügend lange damit geschüttelt war, um Gleichgewicht herzustellen.

Mit einer Landoltschen Pipette wurde einige Flüssigkeit aus dem Gefäss genommen, in Salpetersäure gelöst und auf 1000 ccm Lösung gebracht. Jedesmal wurden 100 ccm dieser Lösung genommen, Cd und Hg wurden mit H_2S gefällt. Die Sulfide wurden mit kochender, mässig verdünnter Salpetersäure übergossen, so dass das CdS gelöst wurde.

Bei 50° waren 9·9016 g Amalgam gelöst in 1000 ccm. In 100 ccm wurden 113·1 mg CdO gefunden; also besass die Gleichgewichtsflüssigkeit bei 50° 16·52 Atomprozente Cd.

Bei 25° waren 11·9816 g Amalgam gelöst in 1000 ccm. In 100 ccm waren 76·4 mg CdO; also war bei 25° die Gleichgewichtsflüssigkeit eine 9·53-atomprozentige.

Diese Zahlen stimmen mit denen, welche Kerp[1]) für die flüssige Phase fand.

Die Zusammensetzung der Mischkrystalle könnte bestimmt werden, wenn es möglich wäre, auch das Ende der Erstarrung der verschiedenen Amalgame zu finden. Ich habe es auf thermischem Wege versucht; auch ist versucht worden, den Anfang des Schmelzens eines festen Amalgams zu bestimmen. In beiden Fällen hatte ich keinen Erfolg.

Da vermutlich bei steigender Temperatur beim Schmelzen keine Verzögerung eintritt, und bei der Erstarrung, wegen der Anwesenheit der Krystalle, der Endpunkt gewiss auch nicht überschritten werden kann,

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 59 (1900).

so fehlt uns hier der Vorteil, welcher für die Bestimmung der Anfangserstarrungspunkte solche guten Dienste geleistet hat.

Ungeachtet vieler Mühe war es nicht möglich, mit der thermischen Methode auch nur einen Punkt des Überganges aus dem homogenen festen Zustande in das heterogene System fest—flüssig und zurück genau zu bestimmen. Dass auf diese Weise die Punkte nicht hervortreten, beweist, dass die spezifische Wärme und die Wärmeleitung für diese beiden Systeme wenig verschieden sind, und dass ausserdem bei diesem Übergang wenig Wärme latent wird. Wären diese Grössen genügend verschieden, so müsste man in der Erhitzungs- oder Abkühlungskurve eine Richtungsänderung beobachten.

Qualitativ konnte nur bestimmt werden, dass der Endpunkt der Erstarrung um so höher war, je grösser der Gehalt an *Cd* wurde, was für die Bildung von Mischkrystallen spricht.

Da es auch nicht gelang, die festen Amalgame bei bestimmter Temperatur genau von ihrer Mutterlauge zu trennen, blieb nur die dilatometrische Methode übrig, um den Endpunkt der Erstarrung oder den Anfangspunkt der Verflüssigung zu bestimmen.

C. Dilatometrisches Verfahren.

Diese Methode beobachtet die Volumänderung, welche mit einer Zustandsänderung verknüpft ist, und sehr oft hat sie gute Erfolge, weil man ihren Verlauf im ganzen übersieht und bei jeder Temperatur sehen kann, wann das Gleichgewicht eingetreten ist. Es wurde eine taugliche Flüssigkeit für das Dilatometer in Paraffinöl gefunden. Nach vielen Schwierigkeiten kam ich zu der folgenden Arbeitsweise.

Das Öl wurde zunächst einige Stunden über einem 60-atomprozentigen Amalgam in einem Kolben mit Steigrohr gekocht. Nachher wurde das Öl bei niedrigem Druck überdestilliert und die Fraktion 240—257° aufgefangen. Das Amalgam wurde nun in das Dilatometergefäss gebracht und das Kapillarrohr angeschmolzen. Durch die Wasserleitung wurde das Dilatometer leer gesogen und mit dem Öl gefüllt. Um mich frei zu machen von kleinen Ölsäulen und zugleich eine allgemeine Methode zu haben, den Meniskus bei höheren Temperaturen einzustellen, stellte ich die *Cd*-Amalgame mit ihrem Öl sogleich in den Thermostat ein. Aus Vorversuchen wusste ich für jedes Amalgam ungefähr den Übergang. War der Thermostat noch etwa 10° niedriger, so wurde ein langes, feines Kapillarrohr hineingebracht. Mittels der Wasserleitung wurde alles überflüssige Öl hinweggenommen. Zum Schluss wurde ein Tropfen Xylol hineingesogen, um kleine Öltröpfchen mitzunehmen. Hierdurch

wurde das Dilatometerrohr völlig rein, und konnte ich den Meniskus einstellen, wo es mir am besten erschien. Das Dilatometergefäss war ± 6 ccm gross, und das Rohr hatte einen Durchmesser von 1·4 mm.

Auch in den Dilatometergefässen wurden die Amalgame im CO_2-Strom zusammengeschmolzen. Als Thermostat gebrauchte ich ein durch eine Schraube bewegtes Ölbad. Bis 100° regulierte ich die Temperatur mit einem Toluolregulator, über 100° mit einem Quecksilberregulator.

Ohne Ausnahmen fand ich, dass das Amalgam bei steigender Temperatur sich ausdehnte. Die Ausdehnung besteht erstens in einer Ausdehnung der festen Phase. Bei bestimmter Temperatur fängt hierauf das Schmelzen an, welches mit steigender Temperatur zunimmt, bis bei einer Temperatur, welche zu der schon erwähnten Linie *ACB* (Fig. 3) gehört, die Schmelzung vollständig ist. Die Ausdehnung von fest bis völlig flüssig wurde jedesmal in verschiedenen Punkten dieses Intervalls gemessen. Bei jeder Messung wurde genügend lange gewartet, bis keine weitere Volumänderung sich einstellte.

Glücklicherweise war nun die Ausdehnung während des Schmelzprozesses viel grösser als diejenige der festen oder völlig flüssigen Phase. Hierdurch konnte dilatometrisch der Anfang und das Ende der Schmelzung bestimmt werden, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht (Fig. 2).

50·28 Atom% *Cd*

Temperatur	Dilatometer
105·2	104
110·6	121
113·6	132·5
117·4	145
119·6	152
123·6	170·5
127·8	211
132·6	271
142·1	423
145	475
146·4	500
153·8	573
158·3	589
162·2	606
166·6	621
171	636
176	653

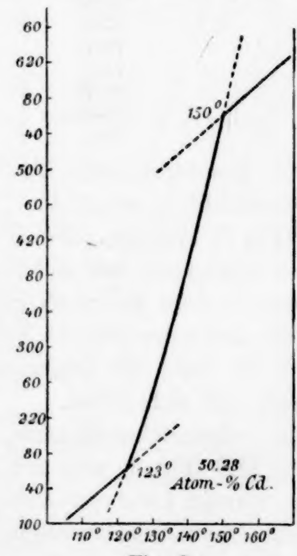


Fig. 2.

Aus der graphischen Darstellung folgt, dass bei 123° der Anfang der Schmelzung liegt, und dass bei 150° die ganze Masse flüssig geworden ist.

Die Anfangspunkte der Schmelzung werden die gleichen sein, wie die Endpunkte der Erstarrung. Während diese thermisch nicht zu bestimmen waren, treten sie dilatometrisch sehr klar hervor.

Die Endpunkte der Schmelzung werden dieselben sein, wie die Anfangspunkte der Erstarrung. Diese waren thermisch sehr genau zu bestimmen. Bei dem dilatometrischen Verfahren ist es möglich, dass sie ein wenig höher gefunden werden. Denn sind wir bis nahe an den Übergang zur Flüssigkeit gekommen, so wird die letzte feste Masse sich immer in einer Flüssigkeit befinden, welche sehr wenig von der Konzentration verschieden ist, womit jene feste Masse das Gleichgewicht halten kann. Wird also das Dilatometer nicht geschüttelt, so können wir eine höhere Temperatur erwarten, als wenn wir durch fortwährendes Schütteln immer für gute Mischung sorgen und dadurch für jede kleine Temperaturerhöhung bald Gleichgewicht bekommen. Die dilatometrische Methode gab nachstehende Werte.

Atom% *Cd*	Anfangs-schmelzung	Endschmelzung
18·4	+ 8°	57
22·21	23·5	74
27·22	37	86
38·39	84	117
50·28	123	150
70·9	174—188—221	
74·5	188	234
80·38	201	—
84·31	224	—
91·2	263	—

Von den Amalgamen bis 74·5 % ist auch das Ende der Schmelzung dilatometrisch ermittelt. Diese Werte müssen also mit der Linie *ACB* (Fig. 3) stimmen. Die Übereinstimmung ist ziemlich genau, und weil die Dilatometer mit anderen Zusammensetzungen gefüllt waren als diejenigen, welche thermisch geprüft waren, so vervollständigen sie die Reihe der bekannten Werte. Von den Amalgamen über 74 % ist dilatometrisch das Ende der Schmelzung nicht bestimmt, weil dies viele Beschwerden mit sich führte.

Die Anfangsschmelzpunkte, graphisch dargestellt, geben die Linien *AE* und *DB* (Fig. 3), also mit einer Lücke bei 188°, gerade der Temperatur, wo die Linie der Anfangserstarrungspunkte den Knick zeigen. Die ganze graphische Darstellung zeigt den Typus 4 aus der Abhandlung[1]) des Prof. Bakhuis Roozeboom. Hissink[2]) hatte im System $NaNO_3$ —$AgNO_3$ das erste Beispiel dieses Typus gefunden.

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 385 (1899). [2]) Diese Zeitschr. **32**, 537 (1900).

D. Übersicht der Erstarrungsfigur.

Alle Punkte oberhalb der Linie ACB deuten in allen Verhältnissen mischbare flüssige Mischungen an.

Alle Punkte von CB können koëxistieren mit festen Mischungen, deren Zusammensetzung durch die auf derselben Horizontallinie gelegenen Punkte von DB angedeutet wird.

Alle Punkte von AC können koëxistieren mit festen Mischungen, vorgestellt durch AE. Bei der Temperatur von 188° können also mit C koëxistieren Mischkrystalle von der Konzentration D und von der Konzentration E.

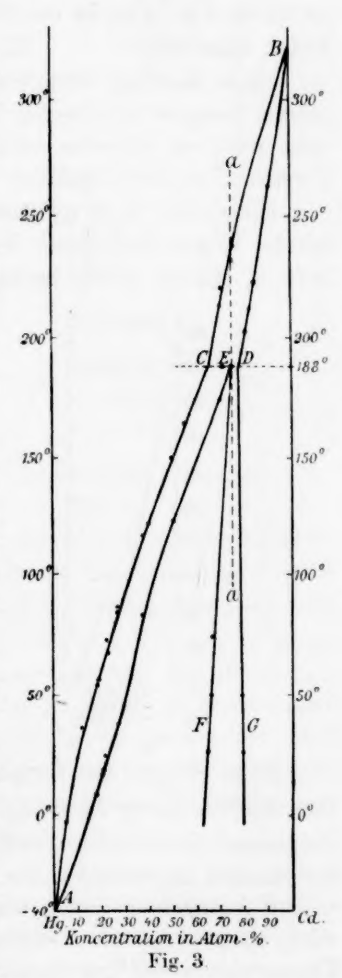


Fig. 3

In den festen Mischungen haben wir also einen diskontinuierlichen Übergang. Um eine gute Vorstellung von dem, was bei 188° geschieht, zu bekommen, teile ich das Gebiet der Konzentrationen zwischen C und D durch die Linie aa in zwei Teile.

Bei 188° kann neben der flüssigen Phase C ebenso wohl die feste Phase E, wie die feste Phase D bestehen. Von höheren Temperaturen ausgehend haben wir bei 188° nur $L_C + S_D$. Bei 188° kann aber S_E auftreten, und entsprechend der Zusammensetzung kann diese Phase nur aus $L_C + S_D$ entstehen. Betrachten wir eine Gesamtzusammensetzung links von der Linie aa, so ist die Quantität L_C in dem heterogenen System $L_C + S_D$ so gross, dass nicht alles L_C bei dieser Transformation verschwindet, dagegen wird alles S_D transformiert, so dass also ein Teil von L_C mit der neuen festen Phase S_E übrig bleibt. Bei weiterem Sinken der Temperatur werden wir allmählich mit Flüssigkeit und fester Phase auf den Linien CA und EA herabsteigen, bis das Ganze fest geworden ist zu homogenen Mischkrystallen des Quecksilbertypus, sobald man an den Punkt von EA gelangt ist, der der Gesamtzusammensetzung der Mischung entspricht.

Betrachten wir eine Gesamtzusammensetzung rechts von aa, so wird unter 188° bei der Transformation $L_C + S_D = S_E$ die Flüssigkeit ganz verschwinden, hingegen ein Teil von S_D zurückbleiben, so dass am Ende der Transformation die ganze Masse fest geworden ist zu einem Gemenge der zweierlei Mischkrystalle S_E und S_D.

Die Punkte C, E und D entsprechen resp. 67, 75 und 77 Atomprozenten *Cd*. Also ist die Transformation, welche bei Abkühlung stattfindet, quantitativ: $L_C + 4S_D = 5S_E$.

Diese Reaktion wird, weil sie beim Übergang von höherer zu niedrigerer Temperatur vorgeht, Wärme entwickeln. Diese Wärmeentwickelung wird am grössten sein, wenn die Gesamtkonzentration jene des Punktes E ist, und allmählich abnehmen zu den Konzentrationen C und D.

Hierdurch ist es gelungen, bei dem 71 %igen Amalgam auf thermische Weise eine kleine Verzögerung bei 185·2° (Fig. 4) aufzufinden. Jede 1/4 Minute wurde beobachtet.

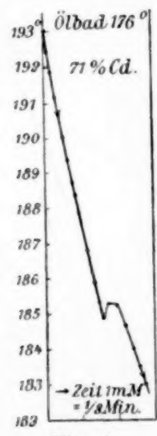


Fig. 4.

71 % *Cd*	
Temperatur	Temperatur
193	185·6
192·4	185·2
191·8	184·8
191·2	185·2
190·6	185·2
190	185·2
189·4	185
188·6	184·8
188·2	184·6
187·6	184·4
187·4	184
186·8	183·6
186·4	183·4
186	183

Beim Steigen der Temperatur bis 188° wird unter Wärmeabsorption die Umsetzung $S_E = S_D + L_C$ stattfinden. Hierdurch wird in den Amalgamen links von aa, welche bei 188° schon aus $L_C + S_E$ zusammengesetzt sind, S_E verschwinden, und S_D als eine neue Phase hervortreten; in den Amalgamen rechts von aa, welche aus $S_E + S_D$ gebildet waren, wird ebenso S_E verschwinden und L_C hervortreten. Bei steigender Temperatur ist die Transformation bei 188° dilatometrisch mit dem Amalgam von 70·9 Atomprozenten erforscht.

In Fig. 5 sehen wir den Anfangspunkt der Schmelzung bei 174°, hierauf die Transformation bei 188° und zum Schluss den Endpunkt der Schmelzung bei 221°.

70·9% Cd

Temperatur	Dilatometer
158·2	88
162·2	109
166·6	132
171	157
176	191
182·2	243
187·4	354
194·4	416
200·4	483
202	501
206·9	549
212·6	607
215·1	632
220·6	681
226·2	725
235·8	788

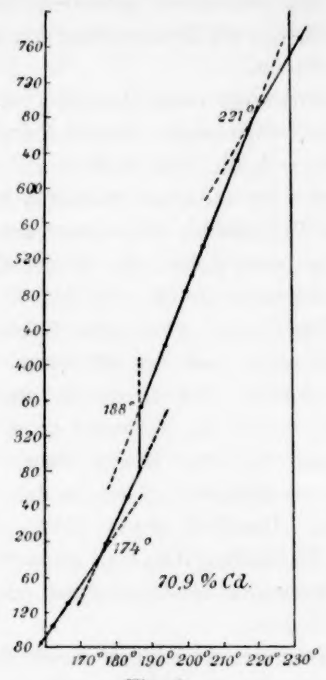


Fig. 5.

Die Genauigkeit, womit die Richtung der Linien *AE* und *DB* in Fig. 3 bekannt ist, ist nicht so gross, dass hieraus sehr genau die Punkte *E* und *D*, welche die Grenze der Mischkrystalle andeuten, bestimmt werden können. Die Werte von 75 und 77% sind also nur approximativ.

Jedenfalls geht hervor, dass die Lücke zwischen den zwei Mischungsreihen sehr klein ist. Die elektrische Forschung bestätigt, dass die Lücke auch bei niedriger Temperatur besteht. Die Konzentration der zwei koëxistierenden Mischkrystalle braucht aber dort nicht gleich zu bleiben. Wie wir sehen werden, gehen die Konzentrationen mehr und mehr auseinander, und in der graphischen Darstellung entstehen dadurch zwei Linien *EF* und *DG*. Bei einem Gehalte, der bei niedriger Temperatur zwischen diesen beiden Linien sich befindet und bei höherer Temperatur nicht, müsste noch ein Übergang nachweisbar sein, wenn die Masse homogen wird.

Der sehr langsame Wechsel der zwei koëxistierenden festen Phasen mit der Temperatur wird aber unzweifelhaft veranlassen, dass die Temperatur dort, wo die Homogenität auftritt, sogar dilatometrisch nicht zu beobachten ist. Ich habe denn auch auf diese Weise die Lage der Linien

EF und *DG* nicht gefunden, und die elektrische Methode ist unerlässlich, um die Entmischung bei niedriger Temperatur und deren Grenze aufzufinden.

Bevor ich dazu übergehe, will ich zuvor meine Resultate mit denjenigen vergleichen, welche Kerp[1]) in einer vor kurzem erschienenen Arbeit mitteilt. Der Gehalt an *Cd*, berechnet aus seinen Flüssigkeitsanalysen der teilweise erstarrten Mischungen, stimmt genügend mit dem ersten Teil meiner Anfangserstarrungslinie. Im allgemeinen liegen seine Punkte etwas höher, also findet Kerp zwischen 33—80° eine geringere Konzentration an *Cd* wie ich.

Die festen Amalgame bekommt er auf elektrischem Wege und nimmt wahr, dass bei stärkerem Strom ein höher konzentriertes Amalgam auftritt. Bei einem so starken Strom, dass der Elektrolyt zum Sieden erhitzt ist, bekommt er ein Amalgam, das bei jener Temperatur fast ganz fest ist. Dieses feste Amalgam versucht er von der Mutterlauge zu trennen. Aber es ist nicht leicht, dies sehr genau auszuführen. Dennoch nimmt Kerp in der festen Phase zwischen 0—44° eine Verbindung Cd_2Hg_7 an auf Grund einer Serie sehr wenig übereinstimmender Bestimmungen (sie sind untereinander 0·03 bis 2·37% verschieden).

Keinerlei Andeutung dieser Verbindung ist von mir gefunden, wohl aber eine kontinuierlich steigende Linie der Anfangsschmelzung. Die eigenen Angaben Kerps über den Schmelzpunkt (60—75°) machen bereits unwahrscheinlich, dass Cd_2Hg_7 eine chemische Verbindung sei. Mischkrystalle der Zusammensetzung Cd_2Hg_7 fangen nach Fig. 3 bei 19° an zu schmelzen, und bei 69° sind sie völlig flüssig.

§ 2. **Elektromotorisches Verhalten der Kadmiumamalgame.**

I. Frühere Untersuchungen.

Das elektromotorische Verhalten von Mischungen zweier Metalle ist von Laurie[2]) und danach von Herschkowitz[3]) untersucht worden. Diese Forscher massen die Potentialsprünge, welche die Mischungen besassen in Bezug auf das am meisten negative Metall, wobei der Elektrolyt ein Salz dieses Metalls war[4]). Sind nun in diesen Mischungen die

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 67 (1900). [2]) Chem. Soc. Trans. 1888, 104; Phil. Mag. (5) **33**, 94 (1892). [3]) Diese Zeitschr. **27**, 123 (1898).

[4]) Laurie gebrauchte als Elektrolyt nicht immer solche Lösungen, worin sich ein Salz des am meisten negativen oder selbst von einem der zwei gebrauchten Metalle befand. Ostwald hat auf diesen Fehler hingewiesen: Siehe diese Zeitschr. **16**, 750 (1895).

Metalle A und B nebeneinander vorhanden, so muss die Potentialdifferenz dieser Mischungen gegenüber dem am meisten negativen = 0 sein. Herschkowitz fand dies z. B. bei $Cd—Bi$.

In der graphischen Darstellung tritt dann eine horizontale Linie hervor, wenn auf der Horizontalaxe die Konzentration des Metallgemisches angegeben wird und auf der Vertikalaxe die E. K.

Lösen die Metalle sich gegenseitig ineinander bis zu einer bestimmten Grenze, so wird die Linie, ausgehend vom am meisten negativen Metall A herabsinken, einen horizontalen Teil zeigen für die Konglomerate zweier festen Phasen nebeneinander und darnach weiter hinabsinken bis Null für reines B. Wenn A und B Verbindungen bilden, wird man einen deutlichen Potentialsprung bei der entsprechenden Konzentration beobachten. Dies stellte sich heraus in der Zn,Cu-Linie bei Zn_2Cu, und in der Zn,Ag-Linie bei Zn_4Ag.

Auf dem Gebiete der Amalgame haben sich vornehmlich Lindeck und Jaeger bethätigt (memoriert wird nur die Arbeit Hockins und Taylors[1]).

Lindeck[2]) untersuchte die verdünnten Zn-, Cd-, Sn-, Pb-, und Ag-Amalgame und schaltete diese gegen amalgamiertes Zink mit $ZnSO_4$ als Elektrolyt.

Weil seine Resultate weniger genau sind als die späteren von Jaeger, werde ich nur die Messungen dieses letzteren besprechen und hieran die Diskussion zwischen ihm und Cohen über die Kadmiumamalgame knüpfen.

Da das Clarkelement sich weniger zum Gebrauch als Normalelement eignet, weil seine E. K. stark von der Temperatur abhängt, haben Jaeger und Wachsmuth ein neues vorgeschlagen, das nach ihrer Meinung diesen Fehler nicht besass[3]). Dieses neue Element war das Normalelement von Weston, was ein Clarkelement ist mit Cd statt Zn, hergestellt nach dem Schema: $Cd—CdSO_4.{}^8/_3\,H_2O—Hg_2SO_4—Hg$. Statt Cd wurde ein Cd-Amalgam genommen von $1\,Cd$ auf $6\,Hg$ (= 14·3 Gewichtsprozente oder 22·89 Atomprozente Cd). Hg_2SO_4 wurde mit einer gesättigten Lösung von $CdSO_4.{}^8/_3\,H_2O$ und Hg zu einer breiartigen Paste zusammengerieben. Sie bestimmten die E. K. des Westonelementes und fanden:

$$\frac{\text{Clark}_{15^\circ}}{\text{Kadmium}_{20^\circ}} = 1{\cdot}4063, \quad [1] \qquad \frac{\text{Clark}_{0^\circ}}{\text{Kadmium}_{20^\circ}} = 1{\cdot}4226. \quad [2]$$

[1]) Journ. Tel. Engin. 8, 282 (1879).

[2]) Wied. Ann. 35, 311 (1888).

[3]) Wied. Ann. 59, 575 (1896).

$\text{Clark}_{15^0} = 1{\cdot}4328$ int. Volts; $\text{Clark}_{0^0} = 1{\cdot}4488$ int. Volts; also hat das Cd_{20^0}-Element 1·019 (nach [1]) und 1·0184 (nach [2]) int. Volts.

Der Temperaturkoëffizient des Westonelementes wurde mit Elementen bestimmt, deren Chemikalien von Kahlbaum hergestellt, aber weiter nicht gereinigt waren. Das $CdSO_4$ zeigte mit Kongorot keine saure Reaktion, und das Hg_2SO_4 war frei von saurem und basischem Salze. Für die E. K. kamen sie zu der Formel:

$$E_{t^0} = E_{20^0} - 3{\cdot}8 \,.\, 10^{-5}(t-20) - 0{\cdot}065 \,.\, 10^{-5}(t-20)^2.$$
$$E_{20^0} = 1{\cdot}019 \text{ int. Volts.}$$

Gemäss der Ableitung ist diese Formel nur gültig von 0—26°, „doch“ — sagt Jaeger — „haben spätere Beobachtungen gezeigt, dass einige Elemente sich zwischen 0 und etwa 5° in der Weise unregelmässig verhalten, dass ihre E. K. bedeutend (etwa $^1/_{1000}$ Volt) grösser ist, als diejenige der anderen Elemente. Den Grund für diese auffällige Erscheinung zu finden, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zeigen aber auch diese Elemente wieder die normale E. K. Der Bereich der obigen Formel ist daher vorläufig auf die Temperaturen zwischen 25° bis oberhalb 5° zu beschränken.“

Cohen und Kohnstamm[1]) haben zuerst den Grund dieser Abweichung in einer Umwandlung des $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ gesucht. Nach verschiedenen Methoden arbeitend, fanden sie eine Umwandlung bei etwa 15°, also gerade zwischen den Temperaturen der experimentell aufgestellten Formel. Sie schlossen: „Für den praktischen Gebrauch dieses Elementes ergiebt sich daraus die Vorschrift, dasselbe stets oberhalb dieser Temperatur zu benutzen, wenn man sich vor den erwähnten Abweichungen schützen will. Wird diese Vorschrift befolgt, so besitzt man in dem Westonelement ein Normalelement, welches gewiss in jeder Hinsicht dem Clarkelement vorzuziehen ist[2]).“ Die Abweichungen, welche Jaeger und Wachsmuth fanden in der E. K., wurde von ihnen so erklärt, dass die eine Modifikation des $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ sehr lange metastabil bleibt.

Weiter untersuchte Jaeger[3]) das elektromotorische Verhalten von Cd-Amalgamen verschiedenen Gehaltes. Er füllte die zwei Schenkel einer H-Röhre zum Teil mit den beiden Amalgamen, deren Potentialunterschiede bestimmt werden sollte; der obere Teil des Gefässes wurde mit einer bei 15° gesättigten Lösung von $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ aufgefüllt.

---

[1]) Wied. Ann. **65,** 344 (1898). [2]) Wied. Ann. **65,** 356 (1898).
[3]) Wied. Ann. **65,** 106 (1898).

Mit der Poggendorffschen Kompensationsmethode bestimmte er nun für alle Amalgame die Potentialdifferenz, die diese gegen ein Amalgam hatten, dessen Zusammenstellung $Cd : Hg = 1 : 6$ war. Er fand dabei die auffällige Erscheinung, die sogleich erklärt werden soll, dass die Amalgame zwischen 5—15 Gewichtsprozenten *Cd* (8·54—23·9 Atomprozenten) gegen das genannte Amalgam (1 : 6) bei ungefähr 20° dieselbe Potentialdifferenz aufwiesen. Oberhalb 24 Atomprozenten wächst die E. K. wiederum nach der Seite von reinem *Cd*.

Bei seinen Studien über die Thermodynamik der Normalelemente glaubte Cohen[1]) einen zweiten Grund für die Unregelmässigkeit des *Cd*-Elementes gefunden zu haben. Er stellte drei Elemente zusammen aus: $Cd - CdSO_4$ ungesättigte Lösung — *Cd*-Amalgam 14·3 Gewichtsprozenten. Bei 25° hatten diese Elemente eine gleiche E. K., und bei 0° waren zwei gleich, das dritte zeigte einen deutlichen Unterschied. Er glaubte nun, dass *Cd*-Amalgam von 14·3 Gewichtsprozenten metastabil sei, und diese Meinung war also im Widerspruch mit Jaeger, der gesagt hatte, dass alle Amalgame zwischen 5—15 °/₀ gleiche E. K. besässen. Cohen meinte, dass alle Messungen Jaegers und Wachsmuths an Westonelementen, welche metastabil waren, ausgeführt wären, und schloss, dass die von der Reichsanstalt gegebene Formel für die Abhängigkeit der E. K. der Westonelemente von der Temperatur nur gültig wäre zwischen 23—26°. Ausserdem, dass die Metastabilität des *Cd*-Elementes die Ursache wäre für seine Unbrauchbarkeit. Nach einer Bemerkung von Böttger in Leipzig hat Cohen[2]) die erste Behauptung zurückgenommen.

Dennoch verengern Jaeger und Wachsmuth[3]) die Grenze, zwischen welcher sie das *Cd*-Element von 14·3 Gewichtsprozenten als Normalelement gelten lassen wollen, auf 10—26°. „Nach den heute vorliegenden Erfahrungen erreichen die Abweichungen bei 0° zum Teil den Betrag von über 2 Millivolt, doch stimmen alle Elemente bereits bei + 10° bis auf wenige Zehntel Millivolt mit der von uns aufgestellten Formel überein. Es ist augenscheinlich, dass die Abweichungen nichts mit der Umwandlung des Kadmiumsulfats zu thun haben. Auch sind die Änderungen in der Löslichkeit des umgewandelten Salzes so minimal, dass sie wohl nicht zur Erklärung dieser starken Abweichungen herangezogen werden können. Dieser Ansicht ist jetzt auch Herr Cohen;

[1]) Verslagen Verg. Koninkl. Acad. van Wetenschappen 30. Juni 1900. 129. — Diese Zeitschr. 34, 62; 612 (1900).

[2]) Verslagen Verg. Koninkl. Acad. van Wetenschappen, 27. Oktbr. 1900, 363.

[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde Novbr. 1900, 317.

die Abweichungen sind vielmehr auf Rechnung des 14·3 %igen *Cd*-Amalgams zu setzen, das irgend welche unregelmässige Zustandsänderungen bei der Abkühlung erfährt, wahrscheinlich in analoger Weise, wie die konzentrierteren Amalgame schon bei Zimmertemperatur sich verändern. Jedenfalls verläuft die Änderung in demselben Sinne."

Und weiter:

„Es bleibt also nur das bestehen, dass bei Präzisionsmessungen Kadmiumelemente mit 14·3 %igem Amalgam nicht unter + 10° gebraucht werden sollen."

Wind[1]) will dadurch die Unregelmässigkeiten des *Cd*-Elementes erklären, dass er einen Unterschied in der Zusammensetzung an verschiedenen Stellen desselben Amalgams annimmt. Er weist auf die Möglichkeit der Existenz zweier Phasen im Amalgam, korrespondierend in Betreff der E. K. für die verschiedenen Mischungen mit jenem Teil von Jaegers[2]) Linie, der parallel ist mit der Konzentrationsaxe. Ausgehend von der Existenz dieses zweiphasigen Gleichgewichts, führt er die Unregelmässigkeiten des *Cd*-Elementes auf die grosse Verzögerung zurück, welche zu erwarten ist, bevor die Gleichgewichtsverteilung des *Cd* sich hergestellt hat.

Jaeger bestimmte die E. K. verschiedener verdünnter Amalgame bis zu etwa 30 Atomprozenten, weiter von reinem *Cd* und von amalgamiertem *Cd*, alles gegenüber dem 22·91-atomprozentigen. In seiner graphischen Darstellung sehen wir die Linie bei geringer Konzentration anfangend, sofort stark steigen, danach für einen Teil horizontal laufen, um am Ende wiederum zu steigen. Auf diesem horizontalen Teile liegen die Mischungen, welche gegenüber dem 22·91-atomprozentigen eine E.K. = 0 besitzen. Dieser umfasst die Konzentrationen 5—15 Gewichtsprozente (9·5—23·9 Atomprozente) *Cd*, und ist der Teil, wofür Wind auf die Existenz zweier Phasen schloss. Als Wind seinen Gedanken aussprach, war ich bereits nach meinen thermischen und dilatometrischen Versuchen zu demselben Resultat gekommen.

Zum Schluss muss ich noch hinweisen auf die Untersuchungen von Willows, Richards und Lewis.

Willows[3]) hat den Widerstand verschiedener Amalgame bestimmt. Vom *Cd*-Amalgam untersuchte er das 31-atomproz. Amalgam und fand, dass bei steigender Temperatur der Widerstand geringer ist als bei sinkender. Bei 96° und höher ist jedoch der Widerstand dieser Mischung

[1]) Verslagen Verg. Koninkl. Acad. van Wetenschappen, 6. März 1901, 565.
[2]) Wied. Ann. **65**, 106 (1898). [3]) Phil. Mag. Novbr. 1899.

für beide Arbeitsweisen gleich. Dies lässt sich leicht verstehen, wo wir jetzt wissen, dass über 96° ein 31-atomproz. Amalgam völlig flüssig ist (Fig. 3). Dass er abkühlend eine andere höhere Linie findet für den Widerstand, ist zu erklären durch Verzögerung beim Krystallisieren.

Richards und Lewis [1]) haben Versuche angestellt, über die elektrochemischen Verhältnisse des Zink- und Kadmiumamalgams. Sie haben gezeigt, dass *Cd*-Amalgame bis zu Konzentrationen von 3 Gewichtsprozenten genau den Gesetzen verdünnter Lösungen gehorchen. Von ihren Zahlen habe ich eine mit den meinigen vergleichen können, weil eine der gebrauchten Temperaturen nahe 75° war, nämlich: 72°.

Sie geben an:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{9}{3};\ t = 72^0;\ E_{\text{gef.}} = 0{\cdot}01993;\ E_{\text{ber.}} = 0{\cdot}0163.$$

Ich fand bei 75°:

9 Gewichtsprozente gegenüber reinem *Hg* haben E. K. = 1·0165 Volt,
3 „ „ „ *Hg* „ E. K. = 0·9975 „ .

Also haben 9 Gewichtsprozente gegenüber 3 % eine E. K. von 0·0190 Volt, was miteinander im Einklang ist.

II. Eigene Untersuchungen.

Es wäre jetzt nur nötig gewesen, an der Hand der Kenntnis der Phasengleichgewichte zu zeigen, wie die beobachteten Abweichungen erklärt werden könnten. Doch habe ich es vorgezogen, die Untersuchungen von Jaeger, welche nur bis 30 Atomprozente *Cd* gingen, zu wiederholen und auszudehnen auf die ganze Strecke der Konzentrationen bis zu 100 Atomprozenten *Cd*, und diese auch noch für zwei höhere Temperaturen zu wiederholen.

Dadurch konnte gezeigt werden, wie die Natur der Amalgame verschiedener Konzentrationen, wie dies durch die Bestimmung der Phasengleichgewichte bekannt geworden war, im stande ist, den Gang der E. K.-Werte im voraus zu sagen, und andererseits wurde dabei gehofft, denjenigen Teil der Phasenbegrenzungen, welcher nicht durch thermische und dilatometrische Versuche hätte aufgefunden werden können, zu bestimmen.

Die gewählten Temperaturen waren 25, 50 und 75°. In Fig. 3 haben wir nun für diese Temperaturen horizontale Linien zu ziehen, um zu sehen, welche Phasen die Amalgame mit wachsendem *Cd*-Gehalt zeigen. Man durchläuft, resp. erstens homogen flüssige Amalgame, da-

[1]) Diese Zeitschr. 28, 1 (1899).

nach die, welche teilweise flüssig, teilweise fest sind, und zum Schluss die vollständig festen Amalgame. Solange die Phase homogen bleibt, darf erwartet werden, dass die E. K. regelmässig mit der Konzentration wachsen wird. Sobald jedoch ein heterogenes System sich herstellt, wird für eine Reihe Mischungen die E. K. dieselbe bleiben, weil die Zusammensetzung jeder Phase in diesem Gebiete unverändert bleibt. Die Frage also, ob die ganz festen Amalgame eine kontinuierliche Reihe Mischkrystalle bilden, oder ob auch hier ein heterogenes Gebiet vorhanden ist, muss sich auf diese Weise in der E. K. zeigen.

Nachfolgend werde ich besprechen:

A. Die Apparate,

B. Resultate der Messungen.

C. Amalgamationswärme.

A. Apparate.

Die Normalelemente wurden hergestellt wie jene der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Nur habe ich darin statt eines 14·3-gewichtsprozentigen Amalgams ein 12·04-atomproz. gebraucht, weil dieser Gehalt bei 25° nicht so nahe an der Linie der totalen Erstarrung liegt. Hierdurch hüten wir uns besser vor Verzögerungen im inneren Gleichgewicht des Amalgams.

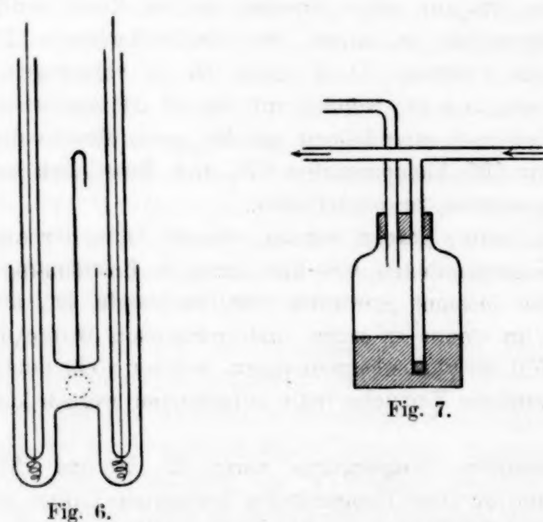


Fig. 6.

Fig. 7.

Die anderen Elemente hatten nebenstehende Form (Fig. 6). Ich hatte dabei den Vorteil, in dem Apparat selbst *Cd* und *Hg* abwägen und im CO_2-Strome über der freien Flamme das Amalgam aufschmelzen zu

können. Im anderen Schenkel kam in allen Elementen das in grösserem Vorrat vorher gemachte Amalgam (12·04 Atomprozente), nachdem es jedesmal völlig flüssig gemacht war. Die Kadmiumsulfatlösung war auch für alle gleich, nämlich 765·4 g $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ auf 1 Liter Lösung.

Im Thermostat wurde die Temperatur auf 25, 50 und 75° mit einem Toluolregulator reguliert. Bei 75° traten Temperaturschwankungen ein durch die Gasdruckänderung. In die Hauptleitung schaltete ich nun einen Hauptregulator (Fig. 7) ein, welcher mit Paraffinöl gefüllt war.

Die Messungen der E. K. geschahen mittels der Poggendorffschen Kompensationsmethode. Als Normalelemente wurden ein Westonelement und zwei Clarkelemente gebraucht. Diese drei Elemente wurden während aller Messungen in einem Thermostat auf 25° gehalten. Vor und nach jeder Messung wurde der Akkumulator mit dem Westonelement geaicht.

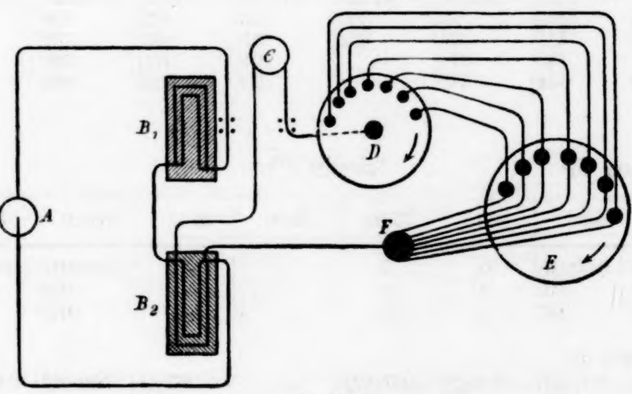


Fig. 8.

Die Fig. 8 zeigt die Aufstellung. Das Thermometer des Thermostaten wurde korrigiert nach einem Normalthermometer. Das Westonelement wurde am Beginn und Ende der Messungen korrigiert nach einem Clarkelement.

B. Resultate der Messungen.

Für eine gute Übersicht werde ich alle Werte geben, welche ich für die E. K. aller Amalgame gefunden habe (Seite 660—661).

Um die drei hervortretenden Linien miteinander vergleichbar zu machen, müssen wir ausgehen von einem für die drei Linien gemeinschaftlichen festen Punkt. Wir wollen dafür berechnen, welche E. K. die Amalgame besitzen in Bezug auf reines *Hg*.

Elektromotorische Kraft der Amalgame bei 25°, 50°

Temperatur 25° Tabelle 1. Prozentgehalte der unter

Datum	4·98	9·47	9·83	9·86	13·01	19·8	30·32	39·46	47·91
25. 3 01	−0·00942	−0·00005	0	0	0	0	+0·00037	+0·01501	+0·0 824
26. 3 01	942	5	0	0	0	0	+0·00350	1691	2767
27. 3 01	942	5	0	0	0	0	463	1747	2807
29. 3 01	944	5	0	0	0	0	557	1841	2857
1. 4 01	944	7	0	0	0	0	616	1886	2890
2. 4 01	944	4	0	0	0	0	627	1891	2892
3, 4 01	940	4	0	0	0	0	639	1902	—
4. 4 01	942	5	0	0	0	0	645	1903	2905
10. 4 01	935	0	0	0	0	0	691	1913	2945
12. 4 01	943	5	0	0	0	0	682	1909	2945
13. 4 01	942	5	0	0	0	0	702	1911	2947
Temperatur 50°									
15. 4 01	−0·01471	−0·00459	−0·00380	−0·00366	+0·00128	+0·00501	+0·00538	+0·01769	+0·02819
16. 4 01	1463	449	375	355	125	524	556	1778	2839
17 4 01	1455	441	374	352	121	509	572	1781	2855
18. 4 01	—	439	373	—	121	511	588	—	2858
19. 4 01	1453	444	378	—	126	523	606	—	2862

Temperatur 20° Tabelle 2[1]).

Datum	1·99	4·98	10·13	17·53	22·96	28·51	32·89	37·87	45·21
9. 5 01	−0·02173	−0·00945	0	0	—	—	+0·00916	+0·01777	+0·02606
10. 5 01	2173	945	0	0	—	—	918	1760	2602
24. 5 01	2177	947	0	0	—	—	971	1763	2595
Temperatur 50°									
6. 5 01	−0·02777	−0·01446	−0·00328	+0·00524	—	+0·00531	+0·00688	+0·01578	+0·02432
7. 5 01	2777	1446	348	539	—	539	681	1579	2434
1. 6 01	2806	1461	346	508	—	—	810	1576	2381
Temperatur 75°									
26. 4 01	−0·02980	−0·01549	−0·00351	+0·00744	+0·01393	+0·01505	+0·01470	+0·01802	+0·02658
29. 4 01	2980	1549	352	744	1402	1505	1475	1802	2678
30. 4 01	2980	1549	352	744	1397	1510	1475	1802	2678

Nennen wir die gemessenen E. K.-Werte von $HgCd_{x\%}$—$CdSO_4$-Lösung—$HgCd_{12·04\%}$ a, welche, je nach der Verkettung der Pole, negativ oder positiv sind. Messen wir nun auch die E. K. von Hg—Hg_2SO_4—$CdSO_4$-Lösung—$HgCd_{12·04\%}$ und nennen diesen Wert b, so ist die E. K. aller Amalgame in Bezug auf reines $Hg: b + a$, worin a negativ oder positiv sein kann. Die $CdSO_4$-Lösung im Element Hg—Hg_2SO_4—$CdSO_4$-

[1]) Ich habe zwei Serien Elemente elektrisch untersucht, weil die erste Serie

und 75° gegenüber einem 12·04 atom%igen Amalgam.

suchten Amalgame.

Tabelle 1.

56·37	61·98	65·21	70·16	75·67	86·48	95	100	0
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	+ 1·0313
—	+ 0·03939	—	—	—	—	—	—	1·0311
—	3948	—	—	+ 0·04270	—	—	—	1·0311
—	3956	—	—	4344	—	+ 0·04946	+ 0·04894	1·0312
—	3956	—	—	4348	—	4936	4966	1·0311
+ 0·03433	3962	+ 0·04197	—	4364	—	4947	4996	1·0312
3458	3958	4169	—	4363	—	4942	4988	—
3473	3958	4177	—	4367	+ 0·04715	4944	4990	1·0311
+ 0·03375	—	+ 0·04064	—	+ 0·04437	+ 0·04643	+ 0·04839	+ 0·04938	+ 1·0240
3388	+ 0·03804	4066	—	4263	4641	4853	4936	1·0242
3399	3812	4074	—	4259	4647	4844	4937	1·0244
3404	3818	4077	+ 0·04174	4258	4649	4844	4938	1·0244
3411	3819	4083	4177	4262	4652	4843	4941	1·0244

Tabelle 2[1]).

55·00	65·2	70·97	75·01	79·92	86·95	94·9	100	0
+ 0·03522	+ 0·04269	+ 0·04277	+ 0·04424	—	+ 0·04796	+ 0·04949	+ 0·05046	+ 1·03082
3516	4266	4277	4424	—	4794	4946	5046	1·03075
3516	4253	4293	4420	—	4797	4945	5046	1·03095
+ 0·03357	+ 0·04116	+ 0·04175	+ 0·04298	+ 0·04462	+ 0·04682	+ 0·04851	+ 0·04948	+ 1·02397
3358	4117	4175	4298	4433	4682	4851	0·04948	1·02397
3354	4106	4168	4293	—	4681	4846	4943	1·02406
+ 0·03593	+ 0·04351	+ 0·04461	+ 0·04580	+ 0·04766	+ 0·04943	—	—	+ 1·01323
3605	4366	4461	4580	4764	4966	0·05141	0·05244	1·01345
3605	4370	4461	4576	4764	4966	5141	5244	1·01319

Lösung—$HgCd_{12\cdot04\,\%}$ war eben dieselbe, welche sich in allen Elementen befand. Es ist also ein Westonelement mit ungesättigter $CdSO_4$-Lösung.

Stellen wir diese Werte graphisch dar, so bekommen wir die Kurven der Fig. 9 für die Temperaturen 25, 50 und 75°.

Die Linien zeigen erstens einen stark steigenden Teil; danach einen Teil, der parallel ist der Konzentrationsaxe; dann wiederum einen stei-

---

während meiner Arbeit verunglückt ist.

Elektromotorische Kraft
von $Hg—Hg_2SO_4—CdSO_4$-Lösung—$HgCd_x$.

x=Atom°/₀ Cd	25°	50°	75°
1·99	1·00910	0·99620	0·98349
4·98	1·02173	1·00987	0·99780
9·47	1·03110	1·01994	—
9·83	1·03115	1·02064	—
9·86	1·03115	1·02085	—
10·13	1·03115	1·02059	1·00977
12·04	1·03115	1·02440	1·01327
13·01	1·03115	1·02564	—
17·53	1·03115	1·02928	1·02073
19·80	1·03115	1·02954	—
22·96	—	—	1·02726
28·51	—	1·02932	1·02836
30·32	1·03807	1·03028	—
32·89	1·04055	1·03216	1·02804
37·87	1·04847	1·03976	1·03131
39·46	1·05023	1·04220	—
45·24	1·05685	1·04831	1·04007
47·91	1·06061	1·05298	—
55·00	1·06600	1·05755	1·04934
56·37	1·06588	1·05845	—
61·98	1·07073	1·06258	—
65·20	1·07288	1·06518	1·05691
70·16	—	1·06617	—
70·97	1·07366	1·06572	1·05790
75·01	1·07506	1·06695	1·05907
75·67	1·07480	1·06700	—
79·92	—	1·06830	1·06093
86·48	1·07830	1·07089	—
86·95	1·07880	1·07079	1·06295
94·9	1·08030	1·07248	1·06470
95·00	1·08059	1·07284	—
100·00	1·08106	1·07379	1·06573

genden Teil, obwohl weniger stark steigend wie im Anfang; darauf wiederum eine horizontale Strecke, die sehr klein ist, und am Ende eine schwach steigende Kurve, fortlaufend bis zu dem Punkt des reinen *Cd*, der den Potentialsprung dieses Metalls in Bezug auf *Hg* angiebt.

Jede Linie stellt also das elektrische Verhalten aller Amalgame dar, welchen wir auf einem Querdurchschnitt parallel der Konzentrationsaxe in Fig. 3 bei 25, 50 und 75° begegnen. Betrachten wir nun die Isotherme von 25°. Diese schneidet die Linien *AC* und *AE* bei 9—10 und bei 23—24 Atomprozenten in Übereinstimmung mit der Grenze des ersten horizontalen Teiles der E. K.-Linie. Bei jener Temperatur sind alle Amalgame mit weniger als 9 Atomproz. homogene flüssige Mischungen, und wir werden dafür einen Teil der E. K.-Linie finden, wo die E. K. sich mit der Konzentration kontinuierlich verändert.

Zugleich sehen wir, dass, wenn sehr wenig *Cd* zu *Hg* zugesetzt

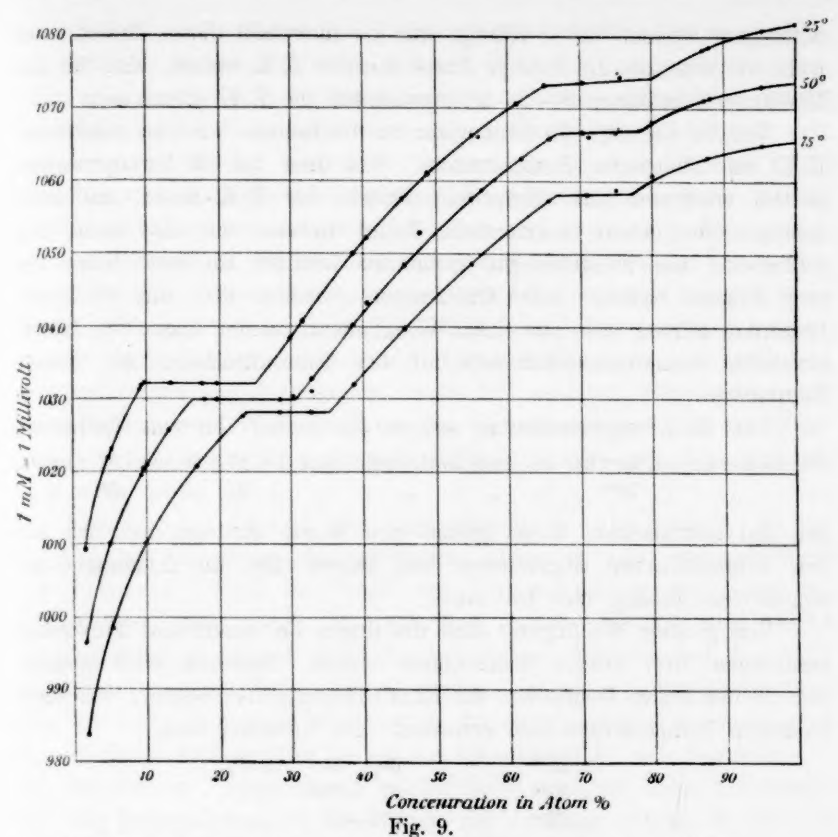


Fig. 9.

ist, die E. K. dieses sehr verdünnten Amalgams stark steigt[1]). Wenn man 1 Atomprozent *Cd* zu *Hg* hinzufügt, wird die E. K. von 0 bis etwa 1000 Millivolt wachsen, während von diesem Punkte bis zu reinem *Cd* die weitere Zunahme nur 80 Millivolt beträgt.

Von 9—23, resp. 24 Atomprozenten besteht bei dieser Temperatur das

[1]) Für die ersten steigenden Kurventeile liesse sich mittels der bekannten Formel von Nernst die E. K. der flüssigen Amalgame berechnen, z. B. für den Fall, dass die höher konzentrierten gegen das 1·99%ige geschaltet wären. Wenn man dies versucht, unter der Annahme, dass das Kadmium einatomig im Quecksilber gelöst sei, und darin den Gesetzen der verdünnten Lösungen folgt, so giebt es ziemlich bedeutende Abweichungen. Durch Anwendung seiner neuen, für den osmotischen Druck abgeleiteten Gleichung, die auch auf konzentrierte Lösungen anwendbar sein soll, hat Wind eine vortreffliche Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten für die E. K. bekommen. Sogar bei Amalgamen mit 22·96% beträgt die Differenz nur 0·04 Millivolt. Siehe Arch. Néerl: (2) 6, 720 (1901).

heterogene System fest + flüssig, und da innerhalb dieses Gebietes sowohl die feste als die flüssige Phase dieselbe E. K. besitzt, wird für alle Mischungen zwischen 9—24 Atomprozenten die E. K. gleich sein.

Von 24 bis etwa 65 Atomprozenten beobachten wir eine wachsende E. K. mit steigender Konzentration. Von hier bis 80 Atomprozenten besteht wiederum eine horizontale Strecke der E. K.-Linie, und nach Analogie des ersten horizontalen Teiles müssen wir also auch hier schliessen, dass zwischen den genannten Grenzen die feste Masse aus zwei Phasen besteht. Alle Mischungen zwischen 65·5 und 80 Atomprozenten müssen also aus einem Konglomerat zweier Arten von Mischkrystallen zusammengesetzt sein mit den Konzentrationen der beiden Endpunkte.

Von 80 Atomprozenten an steigen wir gelinde bis zum Kadmium.

Die Isotherme von 50° hat das erste horizontale Stück bei 17·5 bis etwa 31 Atom%,
" " " 75° " " " " " 24 " " 35 "

Die auf elektrischem Wege gefundenen Werte stimmen mit den aus den Schmelzkurven abgeleiteten und zeigen also die Amalgame an, welche teils flüssig, teils fest sind.

Von grosser Wichtigkeit sind die durch die elektrische Forschung gefundenen drei kurzen horizontalen Stücke. Dadurch wird gezeigt, dass in den festen Gemischen ein Entmischungsgebiet besteht, was nach niedrigen Temperaturen sich erweitert. Die Grenzen sind:

bei 25°	65·5--80	Atom%
" 50°	67 —78·5	"
" 75°	67·5—77	"

Vereinigen wir diese Punkte in Fig. 3 zu den Linien *FE* und *GD*, so schliessen diese eben bei 188° in die Öffnung, welche dort auf dilatometrische Weise in den Enderstarrungslinien *AE* und *DB* zwischen 75 und 77 Atomprozenten gefunden wurde.

Zum Schluss einige Einzelheiten über die Versuche zur Bestimmung der E. K. Bei den flüssigen Amalgamen war der Endwert sofort erreicht. Bei den auf das erste horizontale Stück folgenden Amalgamen dauerte dies auch sehr kurze Zeit.

Sehr bemerkenswert ist, dass gewöhnlich innerhalb einiger Tage auch die ganz festen Amalgame ihre Endwerte erreicht hatten. Bei weitem am längsten dauerte dies bei jenen Amalgamen, welche in der Nähe des Endes des ersten horizontalen Stückes lagen, welche also beinahe ganz fest waren. Elemente, welche aus einer dieser Mischungen zusammengestellt sind, werden daher auch am meisten Verzögerungen zeigen. Beim Übergang zu niedrigeren Temperaturen werden diese Mischungen

völlig fest werden, und ihre E. K. finden wir dann auf dem zweiten steigenden Teil und bekommen einen höheren Wert, als wenn sie bei derselben Konzentration teils flüssig geblieben wären. Wiederholt wurde bemerkt, dass die E. K. bei einem solchen Übergang sehr langsam den Endwert erreichte, und begreiflicherweise muss dies dem Umstand zugeschrieben werden, dass die letzte Quantität des flüssigen Amalgams, welche bei der Abkühlung an der Oberfläche fest wird, sehr lange Zeit bedarf, um mit den vorher schon anwesenden Krystallen sich zu homogenen Mischkrystallen umzusetzen. Jaeger hat bei ähnlicher Konzentration dieselbe Langsamkeit bemerkt. Es dünkt mich, dass hierdurch erklärt wird, warum Jaeger, wenn er bei 20° mit Elementen von 14·3 Gewichtsprozenten (= 22·9 Atomprozente *Cd*) arbeitet, Wertunterschiede gefunden hat, weil diese Mischung bei jener Temperatur mit dem Endpunkt der Horizontallinie zusammenfällt oder eben auf dem zweiten steigenden Stück liegt[1]).

Ebenso wird dadurch die Beobachtung Cohens einfach erklärt. Es wird von der Weise der Abkühlung abhängig sein, welchen Wert man bekommt. Wird das Gebiet der Temperaturen in der Nähe der Schmelzkurve sehr rasch durchschritten, haben wir also eine starke Unterkühlung, so dass alle Teile des heterogenen Systems fest + flüssig auf einmal an ihre Stelle fixiert werden, so ist es selbstverständlich, dass wir keine homogene Mischung in der festen Masse bekommen, und dass es lange dauern wird, bevor das Gleichgewicht sich herstellt.

Bei meiner Untersuchung bei 25° habe ich, um keine Schwierigkeit mit Verzögerungen zu bekommen, ein Amalgam gebraucht, das bei jener Temperatur mehr flüssig war, nämlich das 12·04 atomprozentige. Durch die Erfahrung geführt, hat die European Weston Electrical Instrument Co. zu Berlin bei ihrem Westonelement den Gehalt von 14·3 Gewichtsprozenten *Cd* herabgesetzt auf 12·8 Gewichtsprozente (= 20·73 Atomprozente). Zum Glück für diese Gesellschaft steigt die Enderstarrungskurve *AE* des Systems *Cd*—*Hg* sehr schnell, sonst würden ihre Elemente, bei etwas niedrigerer Temperatur gebraucht, doch wiederum Verzögerung zeigen können.

Aus den elektrischen Bestimmungen ersehen wir, dass mit steigender Konzentration die E. K. in Bezug auf *Hg* wächst. Zugleich jedoch geht hervor, dass die E. K. desselben Amalgams mit steigender Temperatur abnimmt. Im heterogenen Gebiet flüssig + fest sehen wir nun, dass die Abnahme der E. K. bei Temperaturerhöhung fast kompen-

---

[1]) Vergl. Barnes, Journ. Phys. Chem. **4**, 339 (1900).

siert wird durch die Zunahme der E. K. bei steigender Konzentration; die horizontalen Teile der Linien liegen dadurch sehr nahe aneinander.

Wird die Konzentration so gewählt, dass wir über eine ganze Reihe von Temperaturen auf dem horizontalen Teil bleiben und in betreff der Festigkeit des Amalgams — welches für den Transport von Wichtigkeit ist —, dicht in der Nähe von 20° am zweiten steigenden Teil, so dünkt mich, dass eine derartige Mischung die best gewählte für ein Normalelement ist. Hierfür genügt also das 20·73 atomprozentige.

Wählten wir ein 17·5 atomprozentiges (= 10·64 Gewichtsprozente), so würden wir ein brauchbares Element haben zwischen 5 und 50°, ein 15 atomprozentiges ebenso zwischen 0 und 45°. Letzteres ist aber bei gewöhnlicher Temperatur wohl bereits viel zu flüssig für den Transport.

C. Berechnung der Amalgamationswärme.

Die erhaltenen Daten für die E. K. lassen sich nun auch verwerten, um die Wärmetönung zu berechnen, welche eintritt, wenn 1 g-Atom Cd in den verschiedenen Amalgamen eintritt. Es ist dazu die bekannte Gleichung anzuwenden:

$$E = \frac{E_c}{n\varepsilon_0} + T\frac{dE}{dT}$$

oder:

$$E_c = n\varepsilon_0 \left[E - T\frac{dE}{dT}\right], \quad (1)$$

worin $n\varepsilon_0 = 2 \times 22{\cdot}782 = 45{\cdot}564$ g-Kalorien, wenn E in Millivolts ausgedrückt wird.

Für E sind jetzt aber nicht die in der Tabelle verzeichneten Werte zu nehmen, sondern diejenigen, welche für ein nach folgendem Schema aufgebautes Element gelten:

Cd fest — $CdSO_4$ Lösung — Cd Amalgam.

Betrachten wir als Beispiel ein Element mit einem Amalgam von 1·99 atomprozentigem Cd. Dann findet sich für die E. K. des festen Kadmiums gegenüber diesem Amalgam:

bei 25°	1081·06—1009·10 =	71·96 Millivolts
„ 50°	1073·79— 996·20 =	77·59 „
„ 75°	1065·73— 983·49 =	82·24 „

Der mittlere Temperaturkoëffizient beträgt also:

Zwischen 25° und 50°: $\frac{77{\cdot}59-71{\cdot}96}{25} = 0{\cdot}2252$ Millivolts

„ 50° und 75°: $\frac{82{\cdot}24-77{\cdot}59}{25} = 0{\cdot}1860$ „

Obgleich der Koëffizient und seine Änderung mit der Temperatur ziemlich gering sind, ist doch sein Einfluss in der Gleichung (1) sehr stark, so dass es einen grossen Unterschied auf den Wert für E_c macht, ob man den ersten oder den zweiten Koëffizienten einführt.

Deshalb habe ich E_c nur für die Temperatur von 50° berechnet und dabei womöglich den Koëffizienten benutzt, der sich aus den Werten für E_c bei 25° und 75° ableiten lässt, weil dieser vermutlich näher an den für die unmittelbare Nähe von 50° gültigen Wert kommen wird, als die Werte, welche aus einem Intervall abgeleitet sind, das entweder höher oder niedriger als 50° liegt. Für genaue Berechnungen wären also viel kleinere Intervalle gewünscht.

Für das genannte Element mit einem Amalgam von 1·99 Atomprozenten ist daher genommen:

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{50^0} = \frac{82{\cdot}24 - 71{\cdot}96}{50} = 0{\cdot}2056 \text{ Millivolt;}$$

daher: $E_c = 45{\cdot}564\,(77{\cdot}59 - 323 \times 0{\cdot}2056) = 509$ g-Kalorien.

Auf diese Weise sind folgende Werte berechnet:

Wärmeentwickelung bei der Überführung von 1 g-Atom festem *Cd* in ein Amalgam von *x* Atom°/₀ *Cd* bei 50°.

Nr.	x	E_c g-Kalorien
1	1·99	+ 509
2	4·98	+ 381
3	10·13	+ 646
4	17·53	+ 5207
5	19·80	+ 5348
6	28·51	+ 6205
7	37·87	+ 1008
8	45·24	+ 771
9	55·00	+ 345
10	65·20	+ 204
11	70·97	+ 238
12	75·01	— 223
13	86·95	— 16
14	94·90	— 16

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Die Amalgame in Nr. 1—3 sind alle flüssig (Fig. 9 und 3). Daher bedeutet hier die berechnete Wärme die Lösungswärme von 1 g-Atom *Cd* in einem flüssigen Amalgam von 1·99—10·13 Atomprozenten, und wohl in einer so grossen Menge desselben, dass deren Konzentration ungeändert bleibt, also unendlich gross. E_c ist hier also die sogenannte theoretische Lösungswärme.

Mit den gefundenen Werten stimmt überein der von Richards und Lewis[1]) zwischen 0 und 25° für $x = 1$ Gew.-Proz. $= 1{\cdot}77$ Atomprozent gefundene: 505 Kalorien.

Es lässt sich erwarten, dass der Wert für zunehmende x-Werte abnehmen wird, weil er für $x = 100$ in die (negative) Schmelzwärme des Kadmiums übergehen muss. Die Unregelmässigkeit der Zahlen, durch die Unsicherheit des Temperaturkoëffizienten verursacht, lässt diesen Gang nicht hervortreten.

Die Amalgame Nr. 4—6 sind alle teilweise flüssig, teilweise fest; die flüssige Phase hat bei 50° die Zusammensetzung $Cd_{16}Hg_{84}$, die festen Mischkrystalle $Cd_{30}Hg_{70}$. Der Wärmewert hat also jetzt eine ganz andere Bedeutung als bei Nr. 1—3. Wird durch den Strom 1 g-Atom Cd in eins der Amalgame Nr. 4—6 übergeführt, so kann die flüssige Phase ihre Zusammensetzung wegen der Anwesenheit der festen nicht ändern. Daher muss sich das zugefügte Cd mittels der Flüssigkeit zu Mischkrystallen umsetzen. Diese Umwandlung geschieht bei 50° also nach der Gleichung:

$$\underset{\text{fest}}{1\,Cd} + \underset{\text{flüssig}}{0{\cdot}05\,(Cd_{16}Hg_{84})} = \underset{\text{fest}}{0{\cdot}06\,(Cd_{30}Hg_{70})}. \qquad (2)$$

Die Gleichung bleibt dieselbe für alle Elemente, deren Amalgam zwischen 16 und 30 atomprozentigem Cd liegt. Deshalb sollte auch E_c für diese x-Werte konstant sein. Aus der Tabelle sieht man, dass dieses auch nahezu zutrifft[2]). Der Unterschied zwischen Nr. 6 und Nr. 4 und 5 liegt wieder an der Unsicherheit des Temperaturkoëffizienten. Für Nr. 4 und 5 ist er aus dem Intervall 25—50°, für Nr. 6 aus 50—75° abgeleitet worden.

Man darf nämlich für die Berechnung nur ein solches Temperaturintervall wählen, worin das Amalgam seine Natur beibehält, also entweder flüssig bleibt oder fest oder ein Komplex zweier Phasen. Deshalb ist (siehe Fig. 9) für das Amalgam 17·53, das bei 50° auf der Horizontallinie liegt, nicht der Wert für 75° zu benutzen, welcher auf einer steigenden Linie liegt. Ebensowenig wäre für 28·51 die E. K. bei 25° zu benutzen, weil dieser auf dem zweiten steigenden Teil der Kurve liegt.

Der Wärmewert der Umsetzung nach der Gleichung (2) ist nicht allein unabhängig von der Konzentration des Amalgams, solange die-

---

[1]) Diese Zeitschr. 28, 9 (1899).

[2]) Cohen berechnete (Diese Zeitschr. 34, 618. 1900) den Wert für E_c bei 18° in einem Element mit 14·3 Gew.% $= 22{\cdot}9$ Atom% Cd und fand $+ 5436$ g-Kal.

selbe sich zwischen 16 und 30 Atomprozenten bewegt, sondern — zum Unterschiede von den Werten für die Amalgame 1—3 — auch von der absoluten Menge des Amalgams. Denkt man sich jedoch die Menge der flüssigen Phase unendlich gross (so dass der Totalgehalt unendlich wenig von 16 verschieden ist), dann lässt sich die Wärmeentwickelung in zwei Teile zerlegen, nämlich:

a. die Wärmeentwickelung beim Lösen von 1 g-Atom *Cd* in dem flüssigen Amalgam von 16%;

b. die Wärmeentwickelung beim Ausscheiden von 0·06 g-Molekülen der Mischkrystalle $Cd_{30}Hg_{70}$ aus dieser Flüssigkeit.

Der Wert a. wäre durch Extrapolation aus der Serie 1—3 zu bestimmen, wenn diese genau genug bekannt wäre. Nehmen wir ihn zu 500 Kal. an, so bekommt man für b: $+5500 - +500 = +5000$ Kal. Dieser Wert stellt also die Krystallisationswärme von 0·06 g-Molekülen der Mischkrystalle $Cd_{30}Hg_{70}$ dar, also 1·8 g-Atom *Cd* und 4·2 g-Atome *Hg* enthaltend. Mit dem negativen Zeichen ist er die Lösungswärme dieser Mischkrystalle in einer unendlichen Menge ihrer gesättigten Lösung ($Cd_{16}Hg_{84}$).

Eine dritte Serie bilden die Amalgame Nr. 7—10. Die Berechnung ist auch hier nur ausgeführt für solche Amalgame, die bei 25°, 50°, 75° stets auf dem zweiten steigenden Teil der E. K.-Kurve liegen. Nach Fig. 3 sind alle diese Amalgame stets total fest und bilden Mischkrystalle, die — wenn in richtigem Gleichgewicht — homogen sein sollen. Der Wert E_c ist also die entwickelte Wärme, wenn 1 g-Atom festes *Cd* in eine unendlich grosse Menge einer festen Lösung, die bereits 37·87 bis 65·20 Atomprozente *Cd* enthält, eingeführt wird.

Die Bildungswärme von Mischkrystallen nimmt also, wie zu erwarten, mit steigenden x-Werten ab.

Eine vierte Serie bilden Nr. 11 und 12. Die geringen E. K-Werte der Elemente mit solchen hochkonzentrierten Amalgamen macht den Einfluss der Unsicherheit der Temperaturkoëffizienten hier noch mehr geltend, daher giebt die Berechnung für E_c sogar keine Übereinstimmung im Zeichen.

Die betrachteten Amalgame, welche bei 50° etwa zwischen 67 und 78·5 Atomprozenten eine gleichbleibende E. K. besitzen, sind Konglomerate von Mischkrystallen des *Hg*-Typus mit 67 und solcher vom *Cd*-Typus mit 78·5 Atomproz. *Cd* (Fig. 9). Der Wärmewert E_c würde sich also beziehen auf die Umbildung von Mischkrystallen der ersten Art in solche der zweiten, durch Einführung von 1 Atom *Cd*. Dies sollte also nach folgender Gleichung stattfinden:

$$1\,Cd + 0{\cdot}02\,(Cd_{67}Hg_{33}) = 0{\cdot}03\,(Cd_{78{\cdot}5}Hg_{21{\cdot}5}).$$

fest — fest *Hg*-Typus — fest *Cd*-Typus

Die beiden letzten Werte, Nr. 13 und 14, sind sehr unsicher. E_c wäre hier die Wärme bei der Einführung von 1 Atom *Cd* in Mischkrystalle die bereits 87 und 95 Atomprozente derselben enthielten. Jedenfalls sind diese Werte unbedeutend.

Solche kleine Werte für theoretische Mischungswärmen sind viel genauer durch graphische Ableitung aus thermochemisch bestimmten Werten der Mischungswärmen endlicher Massen abzuleiten [1]).

Zusammenfassung der Resultate.

1. Kadmium und Quecksilber mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen.

2. Bei Abkühlung fangen diese Mischungen an zu krystallisieren entsprechend dem *Cd*-Gehalt bei Temperaturen von — 38·8—320·8°. Sie bilden jedoch nicht eine, sondern zwei Reihen, die erste mit 0—65 Atomprozenten *Cd* von — 38·8 bis 188°; die zweite von dort bis 320·8° und mit 65—100 Atomprozenten *Cd*. Diese Anfangserstarrungspunkte sind thermisch und dilatometrisch gefunden.

3. Alle Amalgame erstarren graduell über ein bestimmtes Temperaturintervall. Der Enderstarrungspunkt kann nur dilatometrisch bestimmt werden. Aus dem flüssigen Amalgam der ersten Reihe resultieren Mischkrystalle des Quecksilbertypus mit 0—75 Atomprozenten *Cd*; aus denen der zweiten Reihe Mischkrystalle des Kadmiumtypus mit 77—100 Atomprozenten *Cd*. Diese zwei Reihen schliessen nicht aneinander, sondern zeigen eine Lücke von etwa 75 bis etwa 77%.

4. Nach völliger Erstarrung bleiben die meisten Mischkrystalle bis zu der gewöhnlichen Temperatur unverändert. Nur die Grenzen des Entmischungsgebietes entfernen sich voneinander. Bei 25° sind die Grenzen 65—80 Atomprozente *Cd*.

5. Diese Grenzen sind bei niedrigen Temperaturen nur zu bestimmen gewesen durch die Messung der E. K. von Elementen mit *Cd*-Amalgam als Kathode, einer $CdSO_4$-Lösung als Elektrolyt und einem reversiblen Quecksilberpol als Anode.

Die E. K. dieser Elemente wurde bestimmt bei 25, 50 und 75°. Bei diesen Temperaturen sind die Amalgame mit geringem *Cd*-Gehalt flüssig. In diesem Falle wächst die E. K. regelmässig mit der Konzen-

[1]) Siehe darüber: Bakhuis Roozeboom, Archiv. Néerl. (2) **6**, **430** (1901).

tration. Hiernach folgen *HgCd*-Mischungen, welche teils flüssig, teils fest sind; bei allen diesen Konzentrationen bleibt die E. K. dieselbe.

Nachher kommen die festen Amalgame des Quecksilbertypus. Ihre E. K. wächst wiederum mit der Konzentration. Dann folgen die Amalgame in dem Entmischungsgebiet, deren E. K. konstant bleibt; und zum Schluss wächst die E. K. der Amalgame des *Cd*-Typus regelmässig bis zu der E. K. des reinen *Cd*.

6. Die Unregelmässigkeiten, welche von Jaeger und Cohen beim früheren Westonelement beobachtet waren, erklären sich aus dem Umstand, dass dieselben ein Amalgam mit 22·9 Atomprozenten *Cd* enthielten, welches bei Abkühlung unterhalb 20° gänzlich zu Mischkrystallen erstarrt. Hierbei tritt das richtige Gleichgewicht nur langsam ein.

7. Es wurden aus den E. K. die Wärmemengen berechnet bei Überführung von 1 g-Atom *Cd* in die verschiedenen Amalgame und die Bedeutung dieser Quantitäten in Abhängigkeit von ihrer Natur als einphasige oder mehrphasige Gebilde besprochen.

Beim Abschluss dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren Bakhuis Roozeboom und Cohen meinen aufrichtigen Dank zu sagen für ihre wirksame Unterstützung.

Amsterdam, Juli 1902.

Das elektrische Leitvermögen und die innere Reibung von Lösungen des Caseïns[1]).

Von

O. Sackur.

Die Verbindungen der Eiweisskörper mit Säuren und Basen sind, wie Sjöquist[2]) und Bugarszky und Liebermann[3]) gezeigt haben, richtige Salze im Sinne der neueren Auffassungen, da sie in wässerigen Lösungen Ionen bilden und den elektrischen Strom leiten. Die osmotischen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts können jedoch keine richtigen Resultate geben, da die geringsten unorganischen Verunreinigungen, von denen die Eiweisskörper ihrer Oberflächeneigenschaften wegen nur schwer zu befreien sind, bei den molekular sehr verdünnten Lösungen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf deren osmotischen Druck ausüben. Mehr Aussicht auf Erfolg, wenigstens zur angenäherten Berechnung des Molekulargewichts, bietet daher die von Ostwald und Walden[4]) auf organische Säuren angewendete Methode, nämlich die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ihrer neutralen Natriumsalze und deren Veränderung mit der Verdünnung.

Diese Methode ist jedoch nur anwendbar bei solchen Eiweisskörpern, die mit Alkalien neutrale Lösungen bilden, deren relative Zusammensetzung die Berechnung des Äquivalentgewichtes gestattet. Diesen Anforderungen entspricht das Caseïn, dessen Salzlösungen in ihrem Verhalten gegen verschiedene Indikatoren schon mehrfach untersucht sind. Da sich jedoch in der Litteratur einander zum Teil widersprechende Angaben finden, so musste das Basenbindungsvermögen des Caseïns neu untersucht werden.

Caseïn ist, wie genauere Versuche ergaben, in reinem Wasser nicht merklich löslich, dagegen leicht löslich in Alkalien, etwas schwerer in Erdalkalien. Die für Phenolphtaleïn neutralen Lösungen färben Lackmus

[1]) Aus einer ausführlichen, gemeinsam mit E. Laqueur gleichzeitig in den „Beiträgen zur chemischen Physiologie und Pathologie" erscheinenden Abhandlung.

[2]) Skandin. Archiv f. Physiologie **5**, 277 (1894).

[3]) Pflügers Archiv f. die gesamte Physiologie **72**, 51 (1898).

[4]) Diese Zeitschr. **1**, 529 (1887); **2**, 49. 901 (1888); **8**, 433 (1891).

und Lakmoid blau. Zur Neutralisation einer Lösung, welche 1 g getrockneten Caseïns enthält, sind bei Anwendung von Phenolphtaleïn 8·81 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Lauge (Natronlauge, Barytwasser, Kalkwasser) notwendig. Dieser Wert wurde als Mittelwert erhalten aus einer Reihe von gut übereinstimmenden Titrationen, die an verschiedenen teils selbst dargestellten, teils käuflich (von Merck und den Höchster Farbwerken) bezogenen Präparaten ausgeführt wurden. Diese Bestimmungen wurden in der Weise vorgenommen, dass eine abgewogene Menge Caseïn entweder in weniger als der äquivalenten Menge $^1/_{20}$-norm. Lauge gelöst und bis zum Eintreten der ersten schwachen Rotfärbung titriert, oder mit einer überschüssigen Menge der Lauge versetzt und bis zum Verschwinden der Färbung zurücktitriert wurde. Die direkte, wie indirekte Titration ergaben denselben Wert, und zwar war derselbe unabhängig von der Konzentration, bezw. der Wassermenge, in der das Caseïn gelöst war. Dies beweist, dass wir in diesen Lösungen thatsächlich eine nach konstanten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzte chemische Verbindung zwischen dem Caseïn und dem Metall des Alkalis vor uns haben. Diese für Phenolphtaleïn neutralen Salze färben Lackmus und Lakmoid blau, weil sie als Salze einer starken Base und einer relativ schwachen Säure hydrolytisch gespalten sind. Demnach müsste der für Lackmus neutrale Punkt, aus dem ältere Autoren die Äquivalentverhältnisse von sauren Salzen berechnet haben, von der Konzentration abhängig sein. Dies beweist folgender einfache Versuch: Bringt man einen Tropfen einer für Phenolphtaleïn sauren, für Lackmus alkalischen Lösung auf Lackmuspapier, so wird dieses gebläut. Beim Verdunsten des Wassers geht die Färbung jedoch zurück und schlägt schliesslich in Rot um. Je verdünnter die Lösung ist, destomehr enthält sie freie undissociierte Caseïnsäure und freies Alkali; sie ist daher nur für sehr schwach saure Indikatoren, wie Phenolphtaleïn, neutral und für stärker saure, wie Lackmus, alkalisch.

Die Annahme einer hydrolytischen Spaltung der Caseïnsalze, die übrigens schon von Courant[1]) gemacht wurde, erklärt auch das Aussehen ihrer Lösungen. Eine für Phenolphtaleïn neutrale Caseïnnatriumlösung ist schwach trübe oder besser opalescent; setzt man Alkali hinzu, so wird sie heller, einige Tropfen verdünnter Säure machen sie opalescenter. Diese Opalescenz rührt von der hydrolytisch abgespaltenen undissociierten freien Säure, dem Caseïn, das in reinem Wasser unlöslich ist und sich in Gegenwart von Caseinsalz wohl im Zustande eines

[1]) Pflügers Archiv 50, 109 (1891).

Hydrosols befindet. Diese Fähigkeit einer Eiweisslösung, in reinem Wasser unlösliche Körper kolloidal zu lösen, scheint ganz allgemein zu sein. Hierfür sprechen die neuerdings von Paal[1]) veröffentlichten Ergebnisse und folgender von mir gelegentlich angestellter Versuch: Leitet man in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat bei Gegenwart von Caseïnnatrium Schwefelwasserstoff, so wird kein Schwefelsilber gefällt, sondern die Lösung färbt sich nur dunkelbraun; das gebildete Schwefelsilber bleibt offenbar kolloidal gelöst. Obwohl man in den Caseïnlösungen keine mikroskopisch wahrnehmbaren Teilchen unterscheiden kann, muss man sie doch als physikalisch inhomogen infolge ihrer Opalescenz auffassen. Denn diese kann nur dadurch entstehen, dass inmitten der nicht homogenen Lösungen Oberflächen vorhanden sind, an denen die Lichtstrahlen diffus reflektiert werden. Dass diese Lösungen demnach nicht als eine, sondern als zwei Phasen zu betrachten sind, müsste sich möglicherweise mit Hilfe der Phasenregel experimentell beweisen lassen.

Durch Zurückdrängung oder Vermehrung der Hydrolyse werden, wie oben beschrieben, die Lösungen heller, bezw. trüber. Die Lösungen der Erdalkalisalze sind milchig; in ihnen ist infolge der schwächeren Natur der Base die Hydrolyse stärker als bei den Alkalisalzen.

Die für Phenolphtaleïn neutrale Verbindung enthält also auf 1 g Caseïn 0·881 Millimole Natriumhydroxyd; mithin ist das Äquivalentgewicht des Caseïns $\frac{1000}{0.881} = 1135$. Ältere Autoren, die ein höheres Äquivalentgewicht angeben, haben offenbar mit sauren Salzen des Caseïns gearbeitet. Das Molekulargewicht beträgt also ein ganz zahliges Vielfache von 1135, dessen Grösse sich möglicherweise nach der Methode von Ostwald und Walden bestimmen lässt.

Die genannten Autoren haben gefunden, dass für die Natriumsalze aller untersuchten Säuren die Beziehung gilt: $\Lambda_1 - \Lambda_2 = k.n$, wenn Λ_1 und Λ_2 die Äquivalentleitfähigkeiten bei den Verdünnungen v_1 und v_2, n die Wertigkeit des betreffenden Anions und k eine Konstante ist. Für die Verdünnungen 1024 und 32 fanden sie k nahe gleich 10. Es liegt nahe, mit Hilfe dieser Beziehung durch Messung der Äquivalentleitfähigkeiten der neutralen Caseïnnatriumsalze bei verschiedenen Verdünnungen die Grösse n, d. h. die Wertigkeit des Anions, für diese Salze zu berechnen. Bei der Berechnung ist jedoch zu beachten, dass für Caseïn k nicht gleich 10 sein kann. Die Methode von Ostwald und Walden beruht nämlich auf der Thatsache, dass bei den Salzen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2206 (1902).

mehrbasischer Säuren der Dissociationsgrad mit wachsender Konzentration rascher abnimmt als bei einbasischen. Da aber die Abnahme des Dissociationsgrades gleich $\frac{\Lambda_1 - \Lambda_2}{\Lambda_\infty}$ ist, so wird die absolute Abnahme des Leitvermögens $\Lambda_1 - \Lambda_2$ nur dann ein Mass für die Änderung des Dissociationsgrades verschiedener Salze sein, wenn sich die Äquivalentleitvermögen mit wachsender Verdünnung demselben Grenzwert Λ_∞ nähern, d. h. wenn die Beweglichkeiten der verschiedenen Anionen wenigstens von derselben Grössenordnung sind, was bei den bisher untersuchten Salzen der Fall ist. Die Beweglichkeit des Anions des Caseïns ist jedenfalls infolge des hohen Molekulargewichts bedeutend kleiner, so dass man nicht die absolute, sondern die relative Abnahme des Leitvermögens $\frac{\Lambda_1 - \Lambda_2}{\Lambda_1}$ als Mass für die Wertigkeit betrachten muss, vorausgesetzt, dass Λ_1 nicht weit von dem Grenzwert Λ_∞ entfernt ist.

Für diese prozentische Abnahme ergiebt sich aus den Zahlen von Ostwald und Walden[1]) für Natriumsalze zweibasischer Säuren im Mittel ungefähr 0·15 für die Verdünnungen 32—512 (verdünntere Caseïnlösungen konnten nicht mit der genügenden Genauigkeit untersucht werden), für Salze dreibasischer Säuren 0·22, für vierbasische 0·29, für eine fünfbasische 0·35, für eine sechsbasische 0·39. k ist also in diesem Falle ungefähr 0·07.

Die Leitfähigkeiten der Caseïnnatriumlösungen wurden nach der bekannten Wechselstrommethode bei 25° bestimmt. Die konzentriertesten Lösungen wurden durch Auflösen der abgewogenen Menge Caseïn in der berechneten Menge kohlensäurefreier Natronlauge (aus metallischem Natrium und kohlensäurefreiem Wasser) dargestellt; die Verdünnungen wurden im Leitfähigkeitsgefäss selbst vorgenommen. Die folgende Tabelle enthält die durch graphische Interpolation erhaltenen Mittelwerte aus einer Anzahl gut übereinstimmender Versuchsreihen in reziproken Ohm. Die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers betrug $2{\cdot}6 . 10^{-6}$; dieselbe wurde von den erhaltenen Werten abgezogen.

°/₀ Caseïn	K	v in Äquivalenten Natrium	Λ
2·84	11·6.10−4	40	46·5
1·42	6·41 „	80	51·3
0·71	3·51 „	160	56·2
0·355	1·97 „	320	63·0
0·1775	1·09 „	640	69·5

Es ergiebt sich die relative Abnahme $\frac{\Lambda_{640} - \Lambda_{40}}{\Lambda_{640}} = 0{\cdot}33$.

[1]) Eine Zusammenstellung findet sich bei Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 118ff. Leipzig 1898.

Das Caseïn ist also mindestens eine vierbasische Säure, möglicherweise eine fünf- oder sechsbasische. Eine genaue Entscheidung lässt sich jedoch nicht treffen, da das Bild der Leitfähigkeiten durch die mit wachsender Verdünnung zunehmende hydrolytische Spaltung verschoben wird.

Die Messung der Leitfähigkeiten von Caseïnammoniumlösungen, die durch Auflösen einer abgewogenen Menge Caseïn in der berechneten Menge Ammoniak hergestellt wurden, ergab ähnliche Resultate.

% Caseïn	K	v in Äquival. Ammoniak	Λ
2·04	$10·7.10^{-6}$	55·6	59·6
1·02	5·90 „	111·2	65·6
0·51	3·21 „	222·4	71·4
0·255	1·73 „	445	77·2
0·128	0·91 „	890	85·3

Infolge der grösseren Beweglichkeit des Ammoniumions gegenüber dem Natriumion sind die Äquivalentleitfähigkeiten höher als die der entsprechenden Natriumsalze; die relative Zunahme $\frac{\Lambda_{890} - \Lambda_{55·6}}{\Lambda_{890}}$ ist etwas geringer, nämlich gleich 0·30, weil das durch Hydrolyse in den verdünnteren Lösungen frei werdende Ammoniak den Strom schlechter leitet als das entsprechende Natriumhydroxyd.

Aus der Veränderung des Leitvermögens mit der Verdünnung scheint also hervorzugehen, dass Caseïn eine vierbasische Säure ist, und sein Molekulargewicht 4·1135 = 4540 beträgt. Hedin, Blum und Vaubel[1]) berechnen dasselbe aus Spaltungsprodukten zu ungefähr 6600, eine Zahl, die mit dem Sechsfachen des Äquivalentgewichtes übereinstimmt. Doch ist eine endgültige Entscheidung über die Frage nach dem Molekulargewicht des Caseïns noch nicht möglich; wir müssen uns vorläufig mit der Feststellung der Grössenordnung begnügen.

Aus der Kleinheit des Äquivalentleitvermögens kann man auf eine sehr geringe Wanderungsgeschwindigkeit des Caseïnanions schliessen, die wohl durch die Grösse des Moleküls bedingt ist. Es erschien daher von Interesse, zu untersuchen, ob dieses grosse Molekül im stande ist, durch Pergament zu diffundieren oder wie Kolloide durch dasselbe zurückgehalten wird. Der Versuch ergab das letztere; auch mit den schärfsten Eiweissreaktionen konnte im Wasser des Dialysators kein Caseïn nachgewiesen werden. Caseïnnatrium ist also ein Elektrolyt, welcher nicht die Fähigkeit besitzt, durch Pergament zu diffundieren. Da das Natriumion jedoch ein grosses Bestreben hierzu

[1]) Journal f. prakt. Chemie **60**, 55.

hat, so wird jedenfalls die Membran der Sitz einer beträchtlichen Potentialdifferenz sein, deren Grösse uns nach der Nernstschen Theorie der Flüssigkeitsketten einen Aufschluss über die Grösse der Ionenbeweglichkeit des Caseïns geben könnte.

Aus der Kleinheit der Wanderungsgeschwindigkeit und der Grösse des Moleküls der Caseïnsalze kann man einen Rückschluss auf die innere Reibung ihrer Lösungen ziehen. Reyher[1]) hat gefunden, dass z. B. in der Fettsäurereihe die innere Reibung sowohl der freien Säuren wie die ihrer Natriumsalze mit wachsendem Molekulargewicht grösser wird. Das Umgekehrte gilt bekanntlich nach Ostwald für die Ionenbeweglichkeit. Der Versuch hat bestätigt, dass demzufolge die innere Reibung der Caseïnlösungen ausserordentlich gross sein muss.

Die innere Reibung wurde nach der von Arrhenius[2]) beschriebenen Methode von Ostwald bei 15° gemessen. Ist S das spezifische Gewicht der Lösung, T ihre Ausflusszeit aus der Kapillare, s und t die entsprechenden Grössen für reines Wasser, so ist die innere Reibung $\eta = \frac{S.T}{s.t}$ und nach einem von Arrhenius (loc. cit.) empirisch aufgestellten und in vielen Fällen bestätigten Gesetze $\eta = A^n$, wenn A eine nur von der Natur des gelösten Stoffes abhängige Konstante, und n die Normalität der Lösung ist. Das spezifische Gewicht der konzentriertesten Lösung betrug 1·006.

Für neutrale Lösungen von Caseïnnatrium ergaben sich folgende Werte:

°/₀ Casein	n in Äquivalenten Natrium	η (15°)	log A
2·08	0·0183	1·870	14·8
1·04	0·00915	1·353	14·3
0·52	0·00958	1·165	14·5
1·55	0·0137	1·581	14·5
0·62	0·00547	1·202	14·6

Wie die letzte Spalte zeigt, bestätigt sich das Arrheniussche Gesetz ganz ausgezeichnet, obwohl die Konstante A von einer ganz anderen Grössenordnung ist (10^{14}) als in den bisher untersuchten Lösungen, in denen A nicht viel grösser als die Einheit ist.

In den neutralen Caseïnlösungen tritt das Eiweiss infolge der Hydrolyse in drei selbständigen Molekelarten auf, nämlich erstens als Ion, sowohl allein, als komplex mit Natrium — es sind z. B. sehr wohl Ionen $CasNa_2''$ möglich —, zweitens als undissociiertes Caseïnnatrium und drittens als undissociierte, nur kolloidal gelöste freie Säure. Es ist

[1]) Diese Zeitschr. 2, 743 (1888). [2]) Diese Zeitschr. 1, 285 (1887).

a priori nicht zu erkennen, welche dieser drei Molekelgattungen die innere Reibung vornehmlich bedingen wird. Experimentell kann diese Frage entschieden werden durch die Messung des Einflusses, den eine Vermehrung oder Verminderung der Hydrolyse durch Zusatz von freier Säure oder freien Alkalis auf die innere Reibung ausübt. Der Versuch zeigte, dass sie im ersteren Falle verringert, im zweiten beträchtlich vergrössert wurde.

°/₀ Caseïn	Normalität des zugesetzten freien OH'	$H^{\cdot}$	η
0·62	—	—	1·202
0·62	0·005	—	1·342
0·62	—	0·0022	1·128

Die innere Reibung der Caseïnsalzlösungen scheint also nicht durch die kolloidal gelöste freie Caseïnsäure, sondern durch das Natriumsalz, bezw. seine Ionen bedingt zu sein. Um diesen Schluss zu prüfen, wurde der Einfluss wechselnder Mengen von Natronlauge untersucht. Die Resultate sind folgende:

°/₀ Caseïn	Normalität des gesamten Natriums	überschüssigen OH'	η (15°)	log A
0·716	0·0063	—	1·24	14·8
0·716	0·0126	0·0063	1·36	
0·716	0·0189	0·0126	1·38	
0·716	0·0252	0·0189	1·34	
0·58	0·00513	—	1·20	15·4
0·58	0·0149	0·0098	1·33	
0·58	0·0218	0·0168	1·26	
		Normalität von zugesetztem $NaCl$		
0·58	0·0131	0·0080	1·14	

Die innere Reibung wächst also nicht konstant durch Vermehrung der Hydroxylionen, sondern erreicht bei einer bestimmten Konzentration derselben ein Maximum. Durch Zusatz von Chlornatrium wird sie verringert. Diese Erscheinungen lassen sich erklären durch die Annahme, dass die innere Reibung vornehmlich durch die Konzentration der Caseïnionen bedingt ist.

Durch Zusatz von freiem Natriumhydroxyd, das wegen seiner ausserordentlich geringen Konzentration selbst die innere Reibung wohl gar nicht beeinflusst, wird nicht nur die hydrolytische Spaltung des Caseïnsalzes in freie Säure und Base, sondern auch die elektrolytische Dissociation des Elektrolyten Caseïnnatriums in seine Ionen durch Vermehrung der Natriumionen zurückgedrängt. Beide Umstände haben

offenbar einen entgegengesetzten Einfluss auf die innere Reibung. Bei geringen Mengen freien Natriumhydroxyds überwiegt der erstere, der dieselbe vermehrt; ist die Hydrolyse fast vollkommen zurückgedrängt, so überwiegt der zweite, d. h. die innere Reibung muss von einer gewissen Natriumhydroxydkonzentration an wieder abnehmen. Eine Vermehrung der Natriumionen ohne Verminderung der Hydrolyse, wie sie durch den Zusatz von Chlornatrium verursacht wird, muss nur die elektrolytische Dissociation und somit die innere Reibung verringern. Auch Reyher (loc. cit.) hat gefunden, dass die stark dissociierten fettsauren Salze eine beträchtlich grössere innere Reibung besitzen als die freien, wenig dissociierten Säuren.

Die Ausdehnung dieser Untersuchungen auf andere Eiweisskörper würde es ermöglichen, die innere Reibung von Eiweisslösungen zu einer experimentell sehr bequemen, quantitativen Bestimmung ihrer hydrolytischen Spaltung und somit der relativen Stärke der freien Säuren, bezw. Base zu benutzen.

Eine Bestätigung hierfür ergiebt die Untersuchung des Isocaseïns, eines von uns aus Caseïn dargestellten Eiweisskörpers. Bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Caseïn zerfällt beim Behandeln mit verdünnten Alkalien in einen löslichen und einen unlöslichen Körper. Der erstere wird durch Säuren wieder gefällt und ist dem Caseïn in seinen chemischen Eigenschaften sehr ähnlich, weshalb wir ihm den Namen Isocaseïn gegeben haben. Er ist in reinem Wasser unlöslich, löslich in Alkalien unter Salzbildung; sein Äquivalentgewicht beträgt 960, sein Molekulargewicht das Vier- bis Sechsfache hiervon[1]). Das Isocaseïn ist aber offenbar eine stärkere Säure als Caseïn und sein Natriumsalz gar nicht oder nur wenig hydrolytisch gespalten, da dessen für Phenolphtaleïn neutralen Lösungen auch für Lackmus neutral und nicht opalescent wie die des Caseïns, sondern klar sind. Die entsprechenden Lösungen des Isocaseïns in Erdalkalien färben Lackmus schwach blau und sind ein wenig opalescent, aber nicht milchig. Die stärker sauren Eigenschaften des Isocaseïns müssen sich unserer obigen Annahme gemäss in der inneren Reibung seiner Salzlösungen zeigen. Dieselbe betrug bei 15° (Methode und Bezeichnungsweise sind dieselben wie bei Caseïn):

% Isocaseïn	n in Äquivalenten Natrium	η	log A
1·24	0·01186	1·695	19·3
0·62	0·00593	1·372	22·9
0·50	0·00474	1·312	24·7

[1]) Betreffs der Reindarstellung und der Untersuchung dieser Eigenschaften des Isocaseïns verweisen wir auf unsere ausführliche Abhandlung.

Das Arrheniussche Gesetz bestätigt sich also in den Lösungen des Isocaseïns nicht, sondern die Konstante A wächst mit der Verdünnung.

Die innere Reibung der Lösung des Isocaseïns ist, wie die letzte Spalte zeigt, besonders in den verdünnteren Lösungen, noch grösser als in den Lösungen des Caseïns. Die Ursache hiervon ist wohl nicht in einem noch grösseren Molekulargewicht zu suchen, sondern in der stärkeren Säurenatur dieses Körpers. Wir hatten bei den Lösungen der Caseïnsalze die Annahme bestätigt gefunden, dass die innere Reibung im wesentlichen durch die Konzentration der Caseïnionen bedingt wird. Ist nun Isocaseïn eine stärkere Säure als Caseïn, so sind seine Salze weniger hydrolytisch gespalten und enthalten daher mehr Ionen, als die an Eiweiss gleich konzentrierten Lösungen des Caseïns. Dieser Unterschied wird nach dem Massenwirkungsgesetz in verdünnteren Lösungen grösser sein, und thatsächlich sehen wir, dass auch die Unterschiede der inneren Reibung sich in demselben Sinne verändern.

Eine Veränderung der Ionenkonzentration durch Zusatz von freier Säure oder freiem Alkali wird daher nicht dieselbe Wirkung auf die innere Reibung des Isocaseïns ausüben wie auf die des Caseïns. Ein Versuch ergab:

% Isocaseïn	Normalität des zugesetzten OH'	Normalität des zugesetzten $H^{\cdot}$	η
0·50	—	—	1·312
0·50	0·005	—	1·402
0·50	—	0·0022	1·120

Durch den Zusatz von Natronlauge wird die innere Reibung η wieder vergrössert, aber um einen viel geringeren Betrag als in den gleich konzentrierten Caseïnlösungen, während umgekehrt der Zusatz von freier Salzsäure einen viel stärkeren, vermindernden Einfluss ausübt. Die Erklärung ergiebt sich wiederum aus der Annahme, dass die innere Reibung vornehmlich durch die Konzentration der Eiweissionen bedingt ist. Da die Salze des Isocaseïns weniger hydrolytisch gespalten sind als die des Caseïns, so kann ihre Ionenkonzentration durch Zurückdrängung der Hydrolyse infolge des Zusatzes von freiem Alkali nicht mehr um viel vermehrt werden; umgekehrt muss der Zusatz von freier Säure einen grösseren Einfluss ausüben, weil der starken Salzsäure gegenüber auch Isocaseïn als relativ schwache Säure aufzufassen ist.

Das Beispiel des Caseïns und des Isocaseïns zeigt, welche Bedeutung der Messung der inneren Reibung zur Charakterisierung chemisch ähnlicher Eiweisskörper zukommt.

Breslau, Physik.-chem. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.
Juli 1902.

Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits.

Von

Arthur A. Blanchard.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Ammoniumnitrit zersetzt sich in konzentrierten Lösungen nach der Formel:

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2;$$

in verdünnten Lösungen geht die Zersetzung so langsam vor sich, dass solche Lösungen sich sogar durch Verdunsten konzentrieren lassen. Angeli und Boeris[1]) fanden, dass Zusätze von Ammoniak- oder Salpetrigsäuresalzen die Zersetzungsgeschwindigkeit vergrösserten, während andere neutrale Salze keinen merklichen Einfluss ausübten. Sie erklärten diese Thatsachen durch die Annahme, dass nur die undissociierten Moleküle sich zersetzten. In verdünnten Lösungen ist die Ionisation vollständig, und es sind deshalb keine ungespaltenen Moleküle mehr vorhanden, welche sich zersetzen können.

Wegscheider[2]) hat aber gezeigt, dass unter der Annahme einer Ionenreaktion nach der Formel:

$$NH_4^{\cdot} + NO_2' = 2H_2O + N_2$$

Zusätze von gleichionigen Salzen dieselbe Beschleunigung bewirken würden, so dass das Resultat nach beiden Annahmen dasselbe bleibt.

Von Prof. Ostwald wurde ich nun aufgefordert, diese Reaktion mit besonderer Berücksichtigung der katalytischen Einflüsse zu unter-

[1]) Atti della R. Accademia dei Lincei (2) I, 870 (1892).

[2]) Diese Zeitschr. **36**, 543 (1901).

suchen. Während ich mit dieser Arbeit beschäftigt war, wurde von Arndt[1]) eine ausgedehnte experimentelle Untersuchung über diesen Gegenstand veröffentlicht, welche die Frage zu lösen schien. Aber bei näherer Betrachtung zeigte sich folgendes: Arndt bestimmte auf Grund der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K C^n_{NH_4NO_2} \quad (1)$$

die Reaktionsordnung n zu 1·12—1·22. Diese Berechnung ist jedoch falsch, weil Arndt die Werte von x nicht auf das gleiche Volum der Lösung, sondern auf gleiche Mengen des gelösten Salzes bezogen hat[2]). Die Versuchszahlen von Arndt sind folgende:

„20 ccm 0·6-molarer Ammoniumnitritlösung entwickelten in einer Minute **3·2** ccm Stickstoff.

Die gleiche Gewichtsmenge Ammoniumnitrit in **40** ccm gelöst, entwickelte in einer Minute **1·47** ccm (aus 40 ccm Lösung).

Die gleiche Gewichtsmenge in **80** ccm gelöst, entwickelte in einer Minute **0·63** ccm (aus 80 ccm Lösung)."

Auf gleiches Volum berechnet verhalten sich also die Geschwindigkeiten $\frac{dx}{dt}$ zu einander wie 3·2 : 0·73 : 0·16, und es ergiebt sich dann aus der Gleichung (1):

$$\frac{\frac{dx_1}{dt}}{\frac{dx_2}{dt}} = \frac{C_1^n}{C_2^n}; \quad \frac{3{\cdot}2}{0{\cdot}73} = \left(\frac{0{\cdot}6}{0{\cdot}3}\right)^{n_1},$$

$$\frac{0{\cdot}73}{0{\cdot}16} = \left(\frac{0{\cdot}3}{0{\cdot}15}\right)^{n_2},$$

$$n_1 = 2{\cdot}14, \qquad n_2 = 2{\cdot}20.$$

Arndt hat auch beobachtet, dass der Zerfall durch Spuren von freier Säure sehr beschleunigt und durch Spuren freier Base in hohem Masse verzögert wird. Letztere Thatsache, ferner die falschen n-Werte und eine ebenfalls unrichtige Schätzung der Hydrolyse des Ammoniumnitrits haben nun Arndt dazu geführt, eine Reaktion zwischen der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure und dem gesamten Ammonium anzunehmen. Hat diese Annahme auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich, so könnte sie nur dann als bewiesen gelten, wenn die Menge der freien Säure und die Abhängigkeit der Reaktion von ihr thatsächlich gemessen worden ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 1 (1901).

[2]) Auf dies wurde ich durch Dr. Bodenstein aufmerksam gemacht.

Ehe ich nun selbst zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes schritt, suchte ich einige vorläufige Fragen, die bei der späteren Untersuchung von Wichtigkeit sein konnten, zu entscheiden:

1. Welche Stoffe überhaupt auf die Reaktion beschleunigend wirken.

2. Ob nicht etwa Nebenreaktionen den Verlauf der Hauptreaktion stören.

Es konnten hier vor allem folgende in Frage kommen: nämlich eine primäre Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickoxydul oder Stickoxyd und die Zersetzung der durch Säuren gebildeten salpetrigen Säure nach der Formel:

$$3 HNO_2 = HNO_3 + 2 NO + H_2O.$$

In der That fand ich nur diese letzte Nebenzersetzung, welche aber wenig störend auf die Hauptreaktion wirkte.

Bei der Untersuchung der Hauptreaktion, des Zerfalls des Nitrits in Stickstoff und Wasser, ging ich in der Weise vor, dass ich die Konzentrationen aller Stoffe bis auf die eines einzigen konstant hielt, um so möglichst einfache Verhältnisse zu erhalten. Es wurden nacheinander die Konzentrationen:

1. des Ammoniumions,
2. des Nitritions,
3. des Wasserstoffions,
4. der undissociierten salpetrigen Säure variiert.

II. Vorversuche.

1. Einfluss verschiedener Zusätze.

Ich machte eine Reihe von annähernd quantitativen Messungen über die Geschwindigkeit der Gasentwickelung bei Zusatz von verschiedenen Substanzen. Die Lösung von Ammoniumnitrit wurde aus käuflichem Ammoniumsulfat und Natriumnitrit bereitet. Diese wurde in einem Thermostaten von 90° erwärmt und mit einer gleichfalls vorgewärmten Lösung des Zusatzes gemischt. Das Gasvolum, das aus 100 ccm einer solchen Mischung (ohne Schütteln) sich entwickelte, wurde von Zeit zu Zeit abgelesen. Wegen der Löslichkeit, resp. Übersättigung der Gase erreichte die Geschwindigkeit ihren Maximalwert erst nachdem 15—20 ccm Gas entwickelt waren [1]). Die Zeit, bei der diese maximale Geschwindigkeit eintrat, wurde zum Nullpunkt gewählt. Wenn ich von diesem Punkte aus den Verlauf grapisch darstellte, erhielt ich für die Gasentwickelung eine regelmässige Kurve. Am Ende eines

[1]) Arndt scheint diese Übersättigung nicht beachtet zu haben.

jeden Versuches wurde durch Titrieren mit Permanganat die Menge des unzersetzten Nitrits bestimmt. Die letzte Zahl der x-Spalten in der Tabelle 1 giebt immer dasjenige Gasvolum an, welches das zur Zeit $= 0$ vorhandene Ammoniumnitrit hätte entwickeln können, falls es vollständig in Stickstoff und Wasser zerfallen wäre. In der dritten Spalte unter $10000\,k$ sind die nach dem Schema der zweiten Ordnung berechneten Reaktionskonstanten eingetragen. Die Konstanten dienen aber nur dazu, die relativen Einflüsse der verschiedenen Zusätze erkennen zu lassen.

Tabelle 1.

a. Einfluss verschiedener Zusätze bei 90°.

Mit roher etwa 0·25-molarer NH_4NO_2-Lösung und Zusatz von:

Kein Zusatz			Platinlösung $^1/_{2000}$ At.			$NiSO_4$ $^1/_{200}$-molar			$CoSO_4$ $^1/_{200}$-molar		
Zeit	x	$10000\,k$	Zeit	x	$10000\,k$	Zeit	x	$10000\,k$	Zeit	x	$10000\,k$
5	3·8	0·022	35	17·0	0·022	150	77·8	0·025	5	3·9	0·027
300	135	0·014	110	48·1	0·021	325	130	0·022	50	33·5	0·025
	589			481·0			498			536·0	

b. Einfluss von H-Ionen.

0·25-molar $NH_4.NO_2$.

0·5 HAc; 1·25 $NaAc$ $H^{\cdot}$ = etwa 0·000007			0·5 HAc; 0·5 $NaAc$ $H^{\cdot}$ = etwa 0·00002		
Zeit	x	$10000\,k$	Zeit	x	$10000\,k$
5	35·7	0·32	1	18·8	0·77
20	110	0·30	4	63·6	0·71
120	289	0·24	75	330·0	0·50
	491			505·0	

c. Einfluss des Eisensalzes.

0·13-molar NH_4NO_2.

$FeSO_4$ $^1/_{200}$-molar			$FeSO_4$ $^1/_{400}$-molar		
2	11·0	0·81	1	2·9	0·40
4	20·9	0·75	20	40·2	0·32
	251			271	

d. Einfluss des Kupfersalzes.

0·13-molar NH_4NO_2.

$CuSO_4$ $^1/_{200}$-molar			$CuSO_4$ $^1/_{400}$-molar			$CuSO_4$ $^1/_{800}$-molar		
Zeit	x	$10000\,k$	Zeit	x	$10000\,k$	Zeit	x	$10000\,k$
5	3·9	0·22	5	3·3	0·096	10	4·1	0·059
45	31·1	0·23	110	60·7	0·102	90	31·4	0·056
1145	154	0·20	395	151	0·111	190	86·5	0·063
3920	176	0·17	1450	204	0·091	2850	185	0·039
	190			264			266	

Es lässt sich aus den Tabellen ersehen, dass Salze von Nickel und Kobalt, ebenso wie eine Bredigsche kolloidale Platinlösung keine bedeutende Beschleunigung bewirken. Handversuche zeigten, dass auch Salze von Mangan, Vanadin, Molybdän, Vanadinsäure, Molybdänsäure, ebenso kolloidale Lösungen von Silber, Chlorsilber und Ferrihydroxyd und frisch gefällte Niederschläge von Ferri- und Kuprihydroxyden keine Beschleunigung bewirkten. Dagegen tritt beim Zusatz von Ferri- und Kuprisalzen starke Beschleunigung ein, und zwar ist letztere ungefähr proportional der Menge des Zusatzes. In den beiden letzten Fällen aber wird ein Niederschlag von basischem Salz gebildet, während bei den anderen Metallsalzen entweder kein oder nur nach langem Stehen ein sehr geringer Niederschlag entsteht. Mit Wasserstoffion findet eine starke Beschleunigung statt, welche ungefähr proportional dessen Konzentration ist. Da nun aber nur diejenigen Salze, die leicht hydrolysierbar sind, eine Wirkung zeigen, und da Spuren von freier Säure so stark wirken, muss man schliessen, dass in allen Fällen die Beschleunigung hauptsächlich von der abgespaltenen freien Säure abhängt. Wenn die Säure stark genug war, um das basische Salz in Lösung zu halten, war im Handversuche keine besondere Beschleunigung durch Ferri- oder Kuprisalze wahrnehmbar.

Also, ausser Wasserstoffion oder salpetriger Säure wirken keine anderen Substanzen beschleunigend auf den Zerfall des Nitrits.

2. Kein Stickoxydul in den Zersetzungsprodukten.

In der Litteratur kann ich keinen Nachweis dafür finden, ob Stickoxydul beim Zerfall der Ammoniumnitritlösung gebildet wird. Um diese Frage zu prüfen, habe ich die entwickelten Gase mittels eines Kohlendioxydstromes erst über Bleisuperoxydasbest geleitet[1]), der auf 140 bis 180° erhitzt war; das Stickoxyd wird unter Bildung von Bleinitrat absorbiert, während Stickoxydul durchgelassen wird. Danach leitete ich die Gase über ein glühendes Kupferdrahtnetz. In dieser Weise habe ich 1500 ccm der Gase aus einer Mischung von:

25 ccm	NH_4NO_2-Lösung	8 fach molar
50 „	$NaNO_2$- „	4 „ „
25 „	$NaAc$- „	4 „ „
25 „	HAc- „	2 „ „

und 500 ccm der Gase aus einer Mischung von:

10 ccm	$NaNO_2$ -Lösung	4 fach molar
20 „	HNO_3- „	0·65 „ „
25 „	NH_4NO_3- „	1·0 „ „

[1]) Kopfer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 17, 36 (1878).

behandelt und in keinem Fall eine Spur von Oxyd auf dem Drahtnetz bekommen. Um aber die Sicherheit dieser Methode zu prüfen, habe ich vor und nach jedem Versuche etwa 70—90 ccm reines, mit Kohlendioxyd stark verdünntes Stickoxydul sehr langsam durch das System geleitet. Die Gewichtszunahme des Drahtnetzes durch Oxydbildung entsprach jedesmal dem Gewicht des Sauerstoffs in 70 ccm Stickoxydul.

Die Bildung von Stickoxydul beim Zerfall des Ammoniumnitrits ist also ausgeschlossen.

3. Reproduzierbarkeit der Versuche und Unabhängigkeit der gebildeten Stickstoffmenge von der Stickoxydentwickelung.

Ich hatte bei den Vorversuchen bemerkt, dass sich stets neben dem Stickstoff etwas Stickoxyd bildete. Auf die Untersuchung dieser Verhältnisse wurde ich durch folgende Beobachtung geführt: Während der Vorversuche hatte ich gemerkt, dass Schütteln immer eine schnellere Gasentwickelung erzeugt, wenigstens bis zum Verschwinden der Übersättigung. Es erschien fraglich, ob es sich um eine vermehrte Stickstoff- oder Stickoxydentwickelung handelte. Ich machte deshalb mit einer etwa 0·1-molaren Ammoniumnitritlösung eine Reihe von Versuchen, in denen ich sowohl die Stärke des Schüttelns wie die Konzentration des Wasserstoffions variierte.

Die Herstellung von reinem Ammoniumnitrit ist nicht leicht. Da ich überhaupt mit Zusätzen von neutralem Salz arbeiten musste[1]), so bereitete ich die Lösung für diese Versuche auf folgende Weise: Durch Einleitung von salpetrigen Dämpfen in Barytlösung bekam ich eine Lösung von Baryumnitrit, welche auch ein wenig Baryumnitrat enthielt. Zu dieser Lösung gab ich Ammoniumsulfat hinzu, bis alles Baryum eben ausgefallen war. Nach dem Filtrieren setzte ich die genau entsprechende Menge Natriumnitrit zu, und in dieser Weise erhielt ich eine Lösung von vollständig reinem Ammoniumnitrit, in der nur etwa 10% Natriumnitrat enthalten waren.

Die Versuche wurden auf folgende Weise durchgeführt: 50 ccm der Ammoniumnitritlösung wurden in eine Flasche im Thermostaten von 90° pipettiert. Danach wurden 50 ccm einer Lösung von Natriumacetat und Essigsäure oder 50 ccm reines Wasser auf 90° vorgewärmt und dann der Ammoniumnitritlösung zugesetzt. Die Flasche wurde nur durch ein Kapillarrohr offen gehalten, so dass keine Konzentrationsänderungen

[1]) Arndt hat eine Verzögerung bei Zusätzen von neutralen Salzen bemerkt. Ich glaube aber, dass dies daran gelegen hat, dass das Gleichgewicht zwischen den kleinen Mengen hydrolytisch abgespaltener Produkte durch den Zusatz verschoben wird.

durch Abdampfen eintreten konnten. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von 5 ccm durch das Kapillarrohr herausgeblasen, sofort gekühlt und gleich mit Permanganat titriert. Der Thermostat war mit einem Schüttelapparat versehen, welcher der Flasche bis zu 360 Doppelschwingungen in der Minute erteilen konnte. Die Wände der Flasche waren so eingebogen, dass die Flüssigkeit bei jeder Bewegung überschlug.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 gegeben. Unter Titer Zeit = 0 ist der Titer der ersten 5 ccm Probe gegeben. Die Zahlen für Zeit und Titer Zeit = t sind durch Kurven aus einer Reihe von Proben ermittelt. Die Konstanten sind nach dem Schema der zweiten Ordnung berechnet und mit 10000 multipliziert, und da sie jedesmal für den Punkt genommen sind, in dem ein Viertel des ursprünglichen Ammoniumnitrits sich eben zersetzt hat, so geben sie die Möglichkeit, die verschiedenen Versuche untereinander zu vergleichen.

Tabelle 2.

Einfluss des Schüttelns bei verschiedenen $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen.

Temp. = 90°.

Nr.	*HAc*	*NaAc*	$C_{H^{\cdot}}$	Titer Zeit = 0	Zeit t	Titer Zeit = t	Schütteln	K_{II}
1	0	0		8·44	124	6·33	kein	3·20
2	0	0		8·35	85	6·26	„	4·71
3	0	0		8·25	140	6·19	„	2·88
4	0	0		7·68	177	5·76	stark	2·45
5	0	0		8·71	182	6·53	„	2·11
6	0·09	0·47	0·0000035	6·90	120	5·17	kein	4·05
7	„	„	„	6·88	102	5·16	stark	4·75
8	0·25	0·25	0·000018	6·45	25·0	4·84	kein	20·6
9	„	„	„	6·46	21·8	4·85	mässig	23·6
10	„	„	„	6·34	18·1	4·76	stark	29·0
11	0·50	0·25	0·000036	6·15	13·8	4·59	kein	40·1
12	„	„	„	5·85	10·0	4·39	stark	57·0

Es lässt sich aus der Tabelle ersehen, dass beim neutralen Ammoniumnitrit ohne Zusatz das Schütteln keine Beschleunigung, sondern vielmehr eine Verzögerung bewirkt, was sich dadurch erklären lässt, dass beim Schütteln die Spuren von Stickoxyd leichter entweichen. Da mit der Stickoxydentwickelung freie Säure verschwindet, entsteht in der Lösung ein kleiner Überschuss an freiem Ammoniak, und dieser bewirkt die geringe Verzögerung. Wenn aber die Wasserstoffionenkonzentration durch einen Überschuss von Essigsäure + Natriumacetat konstant gehalten wird, so geht beim Schütteln die Reaktion oder vielmehr das Verschwinden des NO_2-Radikals viel schneller vor sich. Dieses erklärt sich daraus, dass die Nebenreaktion:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

in bedeutendem Masse stattfindet; durch Schütteln wird das Entweichen des Stickoxyds erleichtert, seine Nachbildung demgemäss befördert. Nach Ssaposhnikow[1]) besteht ja ein Gleichgewicht zwischen salpetriger Säure einerseits und Salpetersäure und Stickoxyd andererseits.

So plausibel diese Erklärung der Erscheinungen ist, so bedurfte es doch des Nachweises, dass wirklich die Nebenreaktion in diesem Masse durch das Schütteln beschleunigt wird. Zu diesem Zwecke bestimmte ich in besonderen Versuchen das Verhältnis zwischen Stickstoff und Stickoxyd. Die betreffenden Lösungen wurden vorgewärmt, gemischt und sofort ins Gassammelgefäss gegossen (Fig. 1). In diesem Gefäss aber war es gar nicht möglich, ein so gutes Schütteln zu erreichen, wie im anderen Reaktionsgefäss, weil ersteres anfangs vollständig mit Flüssigkeit (bis zum Hahn) gefüllt war. Die Analyse wurde durch Absorption des Stickoxyds mit alkalischer Sulfitlösung ausgeführt[2]).

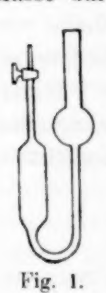


Fig. 1.

Tabelle 2a.

Einfluss des Schüttelns auf die relativen Mengen von N_2 und NO.

Reaktionsgemisch: NH_4NO_2, 0·1-; HAc, 0·5-; $NaAc$, 0·25-molar. $C_{H^\cdot} = 0·000036$.

Temp. = 90°.

25 ccm Proben aus demselben Versuch	*NO* in 100 Teilen Gas			
	ohne Schütteln		wenig Schütteln	mehr Schütteln
	1.	2.		
1	6·30	7·55	10·36	12·74
2	3·75	7·13	6·72	19·4
3	—	—	6·64	17·0
4	—	—	4·33	—

Aus den Versuchen 11 und 12, und 8 und 10 der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass $\frac{16·9}{57·0} = 30\,\%$ und $\frac{8·4}{29·0} = 29\,\%$, resp. der Gesamtzersetzung durch sehr starkes Schütteln verursacht wird. Aus Tabelle 2*a* ergiebt sich, dass bei dem verhältnismässig sehr schwachen Schütteln eine Zunahme von 10—15 % der Gesamtzersetzung durch die Beschleunigung des Zerfalls in Stickoxyd bewirkt wird. Das Schütteln kann also nur Schwankungen von höchstens 30 %, in der ganzen Zersetzung aber leicht eine fünffache Vermehrung der Stickoxydentwickelung bewirken. Zunächst geht aus diesem hervor, dass durch das

[1]) Chem. Centralblatt 1900, II, 708; 1901, II, 1330.

[2]) Divers, Journ. Chem. Soc. 75, 82 (1899).

Schütteln die Stickoxydbildung vermehrt, also die Nebenreaktion beschleunigt wird. Gleichzeitig ist aber mit diesen Versuchen bewiesen, dass beide Zersetzungen unabhängig voneinander verlaufen.

Um aber ganz streng zu zeigen, dass bei gleicher Konzentration und konstanter Temperatur der Zerfall in Stickstoff immer dieselbe Geschwindigkeit hat, unabhängig von der Stickoxydbildung, sind in Tabelle 3 Zahlen aus späteren Versuchen zusammengestellt. Bei diesen Versuchen wurde nur am Ende die Übersättigung durch kräftiges Schütteln oder Durchblasen von Kohlendioxyd vermieden. In jeder Gruppe *a*, *b*, *c*, *d* ist das Volum des Stickstoffs konstant innerhalb 2·6 %, d. h. innerhalb der Versuchsfehler, während das Volum des Stickoxyds viel mehr schwankt.

Es ist jetzt auch die zweite Frage der Voruntersuchung entschieden: es existiert eine Nebenreaktion, die Zersetzung der salpetrigen Säure, aber die Hauptreaktion verläuft von dieser unabhängig.

Tabelle 3.

	NH_4	NO_2	HAc	$NaAc$	$C_{H^\cdot}$	Temp.	Zeit	NO in 100 T. Gas	N_2 insgesamt
a.	0·2	1·0	0·2	1·0	0·000007	60°	40	3·05	83·8
	"	"	"	"	"	"	"	2·91	85·5
	"	"	"	"	"	"	"	3·13	86·0
b.	0·4	0·45	HNO_3 = 0·0500			25°	20	13·8	36·5
	"	"	" "			"	"	19·2	37·0
	"	"	" = 0·0512			"	"	16·1	37·3
c.	"	"	HAc = 0·214			"	"	18·7	35·1
	"	"	" "			"	"	16·8	35·1
d.	"	"	HAc = 0·280			"	"	18·6	39·3
	"	"	" "			"	"	17·2	39·0
	"	"	" "			"	"	14·0	39·7

III. Methoden.

Um die Nebenreaktion herabzudrücken, wurde von jetzt ab immer eins ihrer Reaktionsprodukte, nämlich das NO_3-Ion von vornherein zugesetzt, indem man, um das NH_4-Ion in das Reaktionsgemisch zu bringen, Ammoniumnitrat anstatt eines anderen Ammoniumsalzes benutzte.

Um die Isolierung der einzelnen Faktoren zu erreichen, hielt ich die anderen durch einen grossen Überschuss der betreffenden Substanzen konstant. Bei dem H-Ion geschah dies durch überschüssiges Natriumacetat und Essigsäure.

Bei den meisten Versuchen waren im ganzen etwa 2—3 Mole der gesamten Salze vorhanden. Aber alle möglichen Salzkombinationen in diesem Gemische gehören zu den starken Elektrolyten, d. h., selbst in einer so konzentrierten Lösung sind wenigstens etwa 50 % jedes Salzes in die Ionen gespalten[1]). Es wird gewiss kaum möglich sein, die Ionenkonzentrationen zu berechnen, aber für unsere Betrachtung genügt es zu wissen, dass in einer Versuchsreihe alle ausser einer Ionenkonzentration ganz konstant sind, und dass diese sicher den kleinen Mengen des betreffenden zugesetzten Salzes proportional sind.

Zur Herstellung des Ammoniumnitrits habe ich Ammoniumnitrat und Natriumnitrit benutzt, damit ich diese erst einzeln vorwärmen und darauf die Reaktion in einem bestimmten Augenblick durch Zusammenmischen in Gang setzen konnte. Durch Abwägung wurden aus Kahlbaums reinsten Präparaten vierfach molare Lösungen dieser beiden Salze hergestellt und diese bei dem späteren Gebrauch beliebig verdünnt.

5 ccm Proben der zehnfach verdünnten, also 0·4 molaren Ammoniumnitratlösung, ergaben, mit Bromlauge zersetzt:

gefunden	berechnet
22·81	22·51
22·66	

ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm über Wasser von 0°.

Die Analyse der Natriumnitritlösung mit Permanganat ergab 99·2 % reines Nitrit.

Die Natriumacetat- und die Essigsäurelösungen wurden aus den reinsten Präparaten von Dietz und Richter in Leipzig hergestellt.

Alle Gasvolume in den späteren Tabellen sind auf 0° und 760 mm über Wasser von 0° umgerechnet.

Ich habe, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, drei verschiedene Methoden angewandt, welche ich hier zusammen beschreiben und mit den Buchstaben *A*, *B* und *C* bezeichnen will.

A. Volummessung der in einem leeren Raume entwickelten gasförmigen Zersetzungsprodukte.

Auf die eine Seite eines umgekehrten, mit zwei Seitenarmen versehenen V-Rohres (Fig. 2) wurden 25 ccm einer Mischung von Natrium-

[1]) Über die Leitfähigkeit, bezw. *i*-Werte von NH_4NO_3, NH_4NO_2, NH_4Ac, $NaNO_3$, $NaNO_2$, $NaAc$ bei stärkeren Konzentrationen siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 746 ff.; Schumann, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 532; Arndt, l. c.

nitrit- und Natriumacetatlösung, auf die andere Seite 25 ccm einer Mischung von Ammoniumnitrat- und Essigsäurelösung pipettiert. Das eine Seitenrohr wurde dann zugeschmolzen. An das andere Seitenrohr wurde der eine Arm des T-Rohres angeschmolzen, dessen anderer Arm zu einer mit etwas reinem Wasser gefüllten Kugel führte. Sowohl das Verbindungsrohr dicht am V-Gefäss, wie das Zuleitungsrohr des T-Stücks (die Stellen *A* und *B* der Fig. 2) wurden kapillar ausgezogen, um späteres Abschmelzen zu erleichtern. Mit einer kräftigen Wasserstrahlpumpe wurde dann das ganze System in $1^1/_2$ Minuten bis zu einem Druck von 15—17 mm — dem Dampfdruck des Wassers bei Zimmertemperatur — leer gepumpt. Um die letzten Spuren von Luft durch den Wasserdampf aus dem Gefäss zu treiben, wurde nachträglich der Hahn der Luftpumpe zweimal einige Sekunden lang geöffnet. Es wurde dann das ganze System von der Pumpe abgeschmolzen und nun zuerst die Kugel und darauf sehr schnell das V-Rohr in den Thermostaten getaucht. Darauf wurde möglichst schnell die Wasserkugel abgeschmolzen. Ohne diesen Kunstgriff war es unmöglich, das V-Rohr in den Thermostaten einzuführen, ohne dass durch vorzeitiges Sieden eine teilweise Mischung der Lösungen bewirkt wurde. Der grössere Dampfdruck des Wassers erlaubte dies ohne weiteres. In der kurzen Zeit bis zum Abschmelzen der Kugel war nicht genug Wasserdampf hinüberdestilliert, um eine Konzentrationsänderung der Lösung zu verursachen.

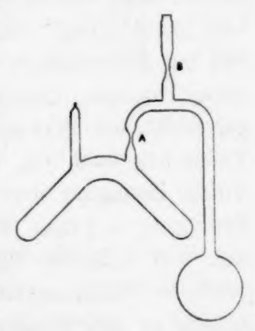


Fig. 2.

Nach 15—20 Minuten hatten die Lösungen die Temperatur des Bades erreicht (wie durch besondere Versuche bestimmt wurde), und die Reaktion wurde dann durch Mischung der Lösungen in Gang gesetzt. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Reaktion durch Eintauchen des Gefässes in Eiswasser „unterbrochen“. Nach der Abkühlung wurde das Gefäss sofort gewogen, dann stark geschüttelt, um die Übersättigung mit Stickstoff und besonders mit Stickoxyd aufzuheben. Darauf wurde die Spitze eines der Seitenröhrchen erst geritzt und dann mittels eines Kapillarrohres und eines Gummischlauches mit einer mit Quecksilber gefüllten Bürette verbunden. Die Spitze wurde abgebrochen, und der Überschuss des Gases floss in die Bürette aus, bis der Atmosphärendruck erreicht war. Dann wurde das Gefäss ganz mit Wasser gefüllt und wieder gewogen, um seinen Gasraum zu bestimmen. Das im Gase in der Bürette enthaltene Stickoxyd wurde durch Absorption

in einer mit alkalischer Natriumsulfitlösung gefüllten Pipette bestimmt. Die Dampfdruckkorrektion für diese Lösung wurde stets angewandt.

B. Bestimmung des unzersetzten Nitrits.

Mit kleinen Mengen von Nitrit ist es unmöglich, den Reaktionsverlauf durch Messung der geringen Gasmengen gut zu verfolgen. Deshalb bestimmte ich in diesem Fall den Betrag der Zersetzung durch Titrieren des unzersetzten Nitrits mit 0·15-normaler Permanganatlösung. Es soll aber hier erwähnt werden, dass bei dieser Bestimmung ein Fall von „Aktivierung“ oder „Induktion“ einzutreten scheint. Es wird nämlich bei Anwesenheit von Nitrit durch überschüssiges Permanganat auch etwas von dem Ammonium oxydiert, obgleich Ammoniumsalz allein fast gar nicht von Permanganat angegriffen wird. Aber bei allen meinen Versuchen fand ich, dass die durch Gegenwart von Ammoniumsalz bewirkte Zunahme der Zahlen immer sehr klein und unter denselben Bedingungen genau dieselbe war. Deshalb ist die Methode noch brauchbar. Ich habe die Titration immer auf folgende Weise ausgeführt: Das gekühlte Reaktionsgemisch wurde vom Gefäss in ein Becherglas gegossen, so viel Wasser zugesetzt, dass das ganze Volum der Flüssigkeit nachher 350 ccm betrug, und 0·15-normales Permanganat in einem Überschuss von ca. 8 ccm möglichst schnell zugegeben; drei Sekunden nachher wurden noch 60 ccm Schwefelsäure (1 : 4) zugesetzt. Nach wenigstens sechs Minuten langem Stehen wurde das Permanganat mit Ferrosulfat zurücktitriert.

Die Experimente wurden wie bei Methode *A* durchgeführt, indem man in einem ähnlichen Gefäss die $NH_4^{\cdot}$- und NO_2'-Lösungen einzeln vorwärmte und darauf den Betrag der Zersetzung zwischen den Augenblicken der Zusammenmischung und der Abkühlung bestimmte. Um die in den Tabellen angegebenen Anfangstiter zu erhalten, wurden die betreffenden Lösungen in der Kälte gemischt und darauf nach dem gewöhnlichen Verfahren titriert. Der gegebene Wert ist immer der Durchschnitt von wenigstens zwei Bestimmungen. Die folgenden Zahlen in Tabelle 4 zeigen sowohl die Genauigkeit der Bestimmungen, als auch die durch Ammoniumsalz bewirkte scheinbare Zunahme des Titers. Essigsäure allein zeigte keine Wirkung auf Permanganat, aber nach den letzten Zahlen der Tabelle scheint sie diese Aktivierungserscheinung zu befördern.

Bei diesen Versuchen ist ein so grosser Überschuss von NO_3-Ionen vorhanden, und die Nitritmenge überhaupt so klein, dass man in dem entwickelten Gase keinen Geruch von Stickoxyd wahrnehmen kann und

Tabelle 4.

50 ccm der Lösung enthalten				Titer	Durchschnitt
NH_4NO_3	*HAc*	$NaNO_2$	*NaAc*		
1·0	0·2	0	0	0·04	
0	0	0·04	1·0	26·96	26·97
„	„	„	„	26·98	
1·0	0·2	0·04	1·0	27·41	27·41
„	„	„	„	27·41	
0	0	0·02	1·0	13·52	13·52
1·0	0·2	„	„	13·85	13·86
„	„	0·02	1·0	13·87	
0	0	0·01	1·0	6·82	6·82
1·0	0·2	0·01	1·0	7·23	7·21
„	„	„	„	7·20	
1·0	0·75	0·04	1·0	28·23	28·23
„	„	„	„	28·24	

keine Bläuung von Jodstärke erhält. Die Nebenreaktion scheint also in diesen Fällen vollständig zurückgedrängt zu sein. Aber um dieses genau zu prüfen, habe ich Proben von 50 ccm einer Lösung von *NaAc* 0·5-, *HAc* 0·1- und $NaNO_2$ 0·04-molar erst direkt nach der Zusammenmischung und dann nach 60 Minuten langem Erhitzen auf 75° titriert. Im ersten Falle wurden 25·80 und 25·84; im zweiten Falle 25·83 und 25·85 ccm der Permanganatlösung verbraucht. Es verschwindet also in den Versuchen nach Methode B kein Nitrit durch Zersetzung von salpetriger Säure.

C. Volummessung der mittels eines Kohlendioxydstroms ausgetriebenen gasförmigen Zersetzungsprodukte.

Wenn die Gasmenge zu klein war, um sich direkt gut messen zu lassen, und beträchtliche Mengen von Stickoxyd entwickelt wurden, und Methode B deshalb nicht anwendbar war, so half ich mir in der Weise, dass ich die Gase mittels eines Kohlendioxydstroms aus der Lösung entfernte und über Kalilauge sammelte.

a b

Fig. 3.

In dem grösseren Teile *a* (siehe Fig. 3) eines aus zwei ungleich grossen Teilen bestehenden Gefässes wurden 25 ccm einer Ammoniumnitratlösung und 20 ccm einer beliebigen Säurelösung, in den kleineren, etwa 15 ccm fassenden Teil *b*

5 oder 10 ccm einer Natriumnitritlösung pipettiert. Das Gefäss wurde in den Thermostaten gesetzt und aus einer bis zum Boden des grösseren Teiles reichenden Kapillarspitze Kohlendioxyd so lange durchgeblasen, bis die Luft ausgetrieben war; sobald die Temperatur des Bades erreicht war, wurde die Reaktion durch Mischen der beiden Lösungen in Gang gesetzt. Das Reaktionsgemisch blieb gewöhnlich bis zum Ende jedes Versuches sich selbst überlassen, um nicht die Nebenreaktion zu befördern. Erst in den letzten drei Minuten wurde ein starker Kohlendioxydstrom durchgetrieben, der den doppelten Zweck verfolgte: erstens die Übersättigung aufzuheben und zweitens die Gase in das Azotometer zu treiben. (Die kleine Gasmenge, die im Gefäss nach dem Schliessen des Hahns übrig blieb, wurde stets geschätzt und als Korrektur angebracht.)

IV. Versuche.

1. Einfluss des NH_4-Ions.

Ich machte nach Methode A eine Versuchsreihe, in welcher ich nur die Konzentration des NH_4-Ions durch veränderliche Zusätze von Ammoniumnitrat variierte.

Tabelle 5.

Einfluss des NH_4-Ions.

Konstante Zusätze: $NaNO_2$, 1·0-; $NaAc$, 1·0-; HAc, 0·2-molar.
Veränderlicher Zusatz: NH_4NO_3 0·4—0·1-molar; Temp. 60°.

NH_4 am Anfang	Zeit Δt	Gesamt-N_2 zu entwickeln a	NO in 100 Teilen Gas	N_2 in Zeit t Δx	$K = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
0·4	20	455	2·57	94·7	0·00511
„	20	„	2·67	96·1	
0·2	40	227	3·05	83·8	
„	40	„	2·91	85·5	0·00510
„	40	„	3·13	86·0	
0·1	60	114	3·85	58·1	0·00515
„	60	„	—	58·2	

Reagieren mehrere Bestandteile auf einander, und sind alle, ausser einem, in so grossem Überschuss vorhanden, dass ihre Konzentrationen praktisch konstant bleiben, so kann (wie z. B. bei der Zuckerinversion) die Reaktion als eine nur von der Substanz mit veränderlicher Konzentration abhängige betrachtet werden. Sie ist dann 1., 2. oder 3. Ordnung, im Sinne van't Hoffs je nachdem ein, zwei oder drei Mole dieses Stoffes an der Reaktion teilnehmen. Unter der einfachsten An-

nahme, dass nämlich das NH_4-Ion nach seiner ersten Potenz an der Reaktion teilnimmt, habe ich die Konstante nach dem Schema der ersten Ordnung berechnet. Diese Konstanten stimmen, wie man aus Tabelle 5 ersieht, vorzüglich unter einander überein, und es ist dadurch im Sinne van't Hoffs nachgewiesen, dass nur ein NH_4-Ion an dem Zerfall von Ammoniumnitrit teilnimmt.

2. Einfluss des NO_2-Ions.

Um den Einfluss der NO_2-Ionen gesondert zu betrachten, machte ich nach Methode A eine entsprechende Versuchsreihe, bei der ich nur die Natriumnitrit- anstatt der Ammoniumnitratzusätze veränderte.

Tabelle 6.

Einfluss des NO_2-Ions.

Konstante Zusätze: NH_4NO_3, 1·0-; $NaAc$, 1·0-; HAc, 0·2-molar.

Veränderlicher Zusatz: $NaNO_2$, 0·4—0·1-molar. Temp. 70°.

Anfangskonzentration $NaNO_2$	Zeit Δt	Gesamtgas zu entwickeln a	NO in 100 Teilen Gas	N_2 Gas entwickelt in Zeit t Δx	K 2. Ordnung $10000 \frac{x}{a.t(a-x)}$
0·4	35	455	1·65	126·9	0·243
„	22	„	1·56	90·4	0·247
0·2	50	228	1·75	57·9	0·299
„	88	„	2·25	86·2	0·302
0·1	192	114	—	54·8	0·403
„	210	„	1·98	57·2	0·421

Die nach der ersten Ordnung berechneten Konstanten nehmen mit der Verdünnung so stark ab, dass ich sie gar nicht angeführt habe; an ihrer Stelle habe ich die nach der zweiten Ordnung berechneten eingetragen. Diese nehmen zwar stark mit der Verdünnung zu, sie zeigen aber immerhin, dass die Geschwindigkeit proportional einer Potenz der NO_2-Ionenkonzentration ist, welche zwischen der ersten und zweiten Potenz liegt, und zwar näher an der letzteren. Wenn die Geschwindigkeit genau der zweiten Potenz proportional wäre, so könnte man daraus schliessen, dass zwei NO_2-Ionen an der Reaktion teilnehmen. Wahrscheinlicher ist es aber hier, dass es uns noch nicht gelungen ist, den Einfluss der NO_2-Ionen allein abzusondern.

Es wurden deshalb nach Methode B andere Versuchsreihen angestellt, in welchen die NO_2-Konzentration kleiner war. Diese sind in den Tabellen 7, 8, 9 gegeben.

Nr.	Anfangskonzentration $\lambda NaNO_2$	Anfangstiter a	Zeit t	Titer nach Zeit t $a-x$	Zersetzung x	K_{II} $10000 \frac{x}{at(a-x)}$	K_I $10000 \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
Tabelle 7. Konstante Zusätze: NH_4NO_3, 0·20-; $NaAc$, 0·05-; HAc, 0·01-molar. Veränderlicher Zusatz: $NaNO_2$, 0·08—0·02-molar.. Temp. 75°.							
1	0·08	51·28	62	47·69	3·59	2·37	5·08
2	„	„	120	44·75	6·53	2·37	4·93
3	0·04	25·60	20	25·22	0·38	2·94	3·25
4	„	„	150	23·20	2·30	2·58	2·85
5	„	„	210	22·40	3·20	2·65	2·76
6	0·02	12·71	930	9·15	3·56	3·29	1·53
7	„	„	975	9·06	3·65	3·25	1·51
Tabelle 8. Konstante Zusätze: NH_4NO_3, 0·4-; $NaAc$, 0·5-; HAc, 0·1-molar. Veränderlicher Zusatz: $NaNO_2$, 0·08—0·01-molar. Temp. 75°.							
1	0·08	51·50	15	49·62	1·88	0·49	10·8
2	„	„	60	44·78	6·72	0·49	10·1
3	0·02	12·94	50	12·19	0·75	0·95	5·2
4	„	„	90	11·61	1·33	0·98	5·2
5	0·01	6·66	80	6·13	0·53	1·62	4·5
6	„	„	90	6·11	0·55	1·50	4·2
Tabelle 9. Konstante Zusätze: NH_4NO_3, 1·0-; $NaAc$, 1·0-: HAc, 0·2-molar. Veränderlicher Zusatz: $NaNO_2$, 0·04—0·01-molar. Temp. 91°.							
1	0·04	27·41	3	25·95	1·46	6·85	79·2
	„	„	3	25·94			
2	„	„	8	23·74	3·65	7·02	77·6
	„	„	8	23·77			
3	0·02	13·86	8	12·34	1·53	11·2	63·5
	„	„	8	12·31			
4	„	„	12	11·68	2·19	11·3	60·6
	„	„	12	11·65			
5	0·01	7·215	16	5·72	1·505	22·9	63·0
	„	„	16	5·70			
6	„	„	32	4·51	2·700	25·9	63·5
	„	„	32	4·52			

Die Konstanten nach dem Schema der ersten wie der zweiten Ordnung sind in diesen Tabellen angebracht, damit man sehen kann, mit welcher Ordnung der Reaktionsverlauf am besten übereinstimmt.

Der Verlauf ist immer von einer Ordnung, die zwischen der ersten und zweiten liegt, und zwar ist er bei höherer NO_2-Konzentration (Tabelle 6) beinahe von zweiter und bei niedrigerer NO_2-Konzentration (Tabelle 9) fast genau von erster Ordnung. In Reihe 7 ist der Überschuss an Essigsäure so gering, dass das Gleichgewicht der hydrolytisch abgespaltenen Produkte sicher durch den Nitritzusatz verschoben wird.

In Reihe 8 ist dieser Überschuss schon viel grösser, und der Verlauf der Zersetzung nähert sich einer Reaktion der ersten Ordnung. In Reihe 9 aber, wo die Konzentrationen von Essigsäure und Natriumacetat so gross werden, dass sicher keine messbare Gleichgewichtsverschiebung durch kleine Nitritzusätze eintreten kann, stimmt der Verlauf besonders bei den zwei niedrigsten Konzentrationen ganz vorzüglich mit der ersten Ordnung überein. Die Versuchsreihen 7 und 8 haben nur so viel Wert, dass sie zeigen, dass in um so höherem Masse der Reaktionsverlauf sich der ersten Ordnung nähert, je mehr man dafür sorgt, dass die Konzentration der hydrolytisch abgespaltenen Produkte konstant ist.

Aus diesen Reihen geht klar hervor, dass man es nicht allein mit einem einzelnen Einfluss zu thun hat. Ausser den NO_2-Ionen sind die anderen möglichen Veränderlichen undissociierte salpetrige Säure und H-Ionen. Eine kurze Betrachtung zeigt uns, dass in Reihen 6 und 9 die H-Ionenkonzentration praktisch konstant ist. Zwischen 1·0-molarem Natriumacetat[1]) und 0·2-molarer Essigsäure[2]) besteht ein Gleichgewicht derart, dass:

$$\frac{C_{H^\cdot} \times C_{Ac'}}{C_{HAc}} = 0{\cdot}0000180 \qquad (2)$$

und $C_{H^\cdot} = 0{\cdot}000007$. Bei Gegenwart von NO_2-Ionen besteht aber noch ein anderes Gleichgewicht gemäss der Formel:

$$\frac{C_{H^\cdot} \times C_{NO_2'}}{C_{HNO_2}} = k_{HNO_2}, \qquad (3)$$

wo k_{HNO_2} die Affinitätsgrösse der salpetrigen Säure ist. Diese Grösse ist kürzlich von Schumann[3]) aus Leitfähigkeitsbestimmungen zu $k_{HNO_2} = 0{\cdot}00045$ gefunden worden. Ich habe später in dieser Arbeit nach einer ganz anderen Methode diese Zahl als annähernd richtig bestätigt.

Der durch das Gleichgewicht (2) bestimmte Wert für $C_{H^\cdot}$ kann durch Zusatz von Natriumnitrit nicht vermehrt werden. Wenn wir also diesen Wert in (3) einsetzen, so ergiebt sich beim Zusatz von 0·4-molarem Natriumnitrit:

$$C_{HNO_2} = 0{\cdot}006.$$

Diese kleine Menge salpetrige Säure entsteht nur auf Kosten der freien Essigsäure gemäss der Formel:

---

[1]) Ich nehme an, dass im vorliegenden Fall das *NaAc* nur zu 50% in seine Ionen gespalten ist. Aus der Leitfähigkeit der normalen Lösung bei 25° ergiebt sich 0·54 für die Dissociation.

[2]) Der Dissociationsgrad der Essigsäure ist mit der Temperatur fast unveränderlich (siehe Trevor, Diese Zeitschr. **10**, 321. 1892).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 532.

$$HAc + NO_2' = HNO_2 + Ac',$$

und dadurch wird die vorhandene Menge freier Essigsäure (0·20 Mol) so wenig geändert, dass die H-Ionenkonzentration um nur 3 % vermindert wird. Der grösste Zusatz von Natriumnitrit kann also das Gleichgewicht zwischen Ac-Ionen und undissociiertem HAc nur um eine unbeträchtliche Menge verschieben, und der Wert $C_{H^\cdot}$ bleibt praktisch konstant. In den Reihen 6 und 9 können daher die Unregelmässigkeiten nicht von der Veränderlichkeit der H-Ionenkonzentration stammen.

Nach Formel (3) ist aber bei einem konstanten $C_{H^\cdot}$-Werte C_{HNO_2} streng proportional den zugesetzten NO_2-Ionen. Es liegt also die Vermutung nahe, dass undissociierte salpetrige Säure eine grosse Rolle bei der Zersetzung spielt. Dieser Einfluss der veränderlichen freien salpetrigen Säure liesse sich eliminieren, wenn man einen grossen konstanten Überschuss davon nähme.

In einer neuen Versuchsreihe hielt ich deshalb die HNO_2-Konzentration durch den immer gleichen Zusatz von 0·05 Molen Salpetersäure konstant. Die Konzentration der H-Ionen ist hier bei den verschiedenen NO_2'-Zusätzen zwar veränderlich, aber sehr klein. Ich sammelte den Stickstoff nach Methode C. Weil in jedem einzelnen Versuch nur ein kleiner Bruchteil der möglichen Zersetzung stattfindet, gebe ich in der Tabelle 10 einfach die Geschwindigkeit der Gasentwickelung anstatt der Reaktionskonstanten. In der letzten Spalte sind die Zahlen eingetragen, welche durch Division dieser Geschwindigkeiten durch die NO_2'-Konzentrationen erhalten werden. Diese Zahlen sind innerhalb 5 % konstant, und dadurch ist gezeigt, dass unter diesen Umständen die Zersetzungsgeschwindigkeit proportional den NO_2'-Konzentrationen geht. Bei den Versuchen aber, welche 40 Minuten dauerten, wurden (aus den 50 ccm des Reaktionsgemisches) etwa 12 ccm Stickoxyd entwickelt. Da der Betrag dieses Nebenzerfalls bei längerer Zeitdauer ein grosser

Tabelle 10.

Konstante Zusätze: NH_4NO_3, 0·5-; HNO_3, 0·05-molar.
Veränderlicher Zusatz: $NaNO_2$, 0·2—0·8-molar. Temp. 25°.

Zusatz $NaNO_2$	Entstehende NO_2'	Zeit	Volum N_2	Geschwindigkeit ccm/Min.	$k' = \frac{\Delta x}{\Delta t} / C_{NO_2'}$
0·8	0·75	10	38·8	3·88	5·17
0·8	0·75	10	38·8	3·88	
0·4	0·35	25	39·5	1·58	4·77
0·4	0·35	20	35·2	1·76	
0·2	0·15	40	29·1	0·727	4·83
0·2	0·15	40	28·9	0·722	

ist, so erklärt sich daraus die kleine Abnahme der K'-Werte in Tabelle 10; denn es wird ja durch die Stickoxydbildung die HNO_2-, bezw. $H^{\cdot}$-Menge etwas verkleinert, und diese spielen, wie schon gezeigt, eine grosse Rolle im Reaktionsverlauf.

Die Resultate der Untersuchung des Einflusses der NO_2-Ionen wären also folgende:

1. Bei konstanter H-Ionenkonzentration ist die Reaktionsgeschwindigkeit

a. annähernd proportional der zweiten Potenz der NO_2-Ionenkonzentration, wenn diese gross ist;

b. proportional der ersten Potenz der NO_2-Ionenkonzentration, wenn diese klein ist.

2. Bei grosser und konstanter HNO_2-Konzentration ist die Reaktionsgeschwindigkeit durchaus proportional der ersten Potenz der NO_2-Konzentration.

In 1. ändert sich die HNO_2-Konzentration proportional den NO_2'-Zusätzen. In 1b. ist die HNO_2-Konzentration sehr klein, ihr Einfluss verschwindet neben einem konstanten Einfluss, vielleicht dem der H-Ionen. In 1a. ist dagegen die HNO_2-Menge viel grösser, und ihr Einfluss beginnt, den konstanten Einfluss zu überwiegen. Daher die Annäherung an die zweite Potenz der NO_2-Ionenkonzentration. In 2. ist bei konstanter HNO_2-Konzentration die Menge der H-Ionen variabel, und zwar den NO_2'-Zusätzen umgekehrt proportional, aber sie ist so gering verglichen mit der HNO_2-Menge, dass ihr Einfluss zu vernachlässigen ist; man erhält also eine Geschwindigkeit, die der ersten Potenz der NO_2-Ionenkonzentration proportional ist. Es lassen sich aber keine endgültigen Schlüsse ziehen, ehe der Einfluss des H-Ions und der undissociierten HNO_2 betrachtet worden ist.

3. Einfluss des H-Ions.

Wasserstoffion, resp. undissociierte salpetrige Säure nehmen an der Zersetzung nicht teil, d. h. die H-Ionenkonzentration bleibt konstant, wenn man von ihrem Verbrauch in der Nebenreaktion, der Zersetzung der salpetrigen Säure, absieht. Nach den vorausgehenden Versuchen werden aber NH_4- und NO_2-Ionen jedenfalls verbraucht; man könnte nach den bisherigen Erfahrungen also die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermassen formulieren:

$$\frac{dx}{dt} = K(P + Q + R + S \ldots) C_{NH_4} C_{NO_2}. \tag{4}$$

Der Einfluss der $H^{\cdot}$-Ionen und der freien HNO_2 würden dann in den Grössen P und Q ausgedrückt sein; R, S u. s. w. sind Null oder vielmehr sehr klein, denn in den Vorversuchen hat sich ja gezeigt, dass nur H-Ionen, also eventuell auch freie HNO_2 beschleunigend wirken. Wenn also diese beiden Stoffe jeder für sich „katalytisch" wirken, so hätte man:

$$P = aC_{H^{\cdot}}^{n_1} \quad \text{und} \quad Q = bC_{HNO_2}^{n_2},$$

wo a und b Konstanten sind. Der einfachste Fall ist der, dass $n_1 = n_2 = 1$ ist, dass also der beschleunigende Einfluss der Konzentration proportional ist; es ist dann:

$$P = aC_{H^{\cdot}}, \qquad Q = bC_{HNO_2}.$$

Es muss nun nach Gleichung (3) ein Zusammenhang bestehen zwischen $C_{H^{\cdot}}$ und C_{HNO_2} derart, dass:

$$C_{HNO_2} = kC_{H^{\cdot}},$$

wenn $C_{NO_2'}$ konstant ist. Setzt man dies in die obigen Formeln ein, so ergiebt sich:

$$K(aC_{H^{\cdot}} + bC_{HNO_2} + \cdots) = K(aC_{H^{\cdot}} + bkC_{H^{\cdot}}) = K'C_{H^{\cdot}} = K_2,$$

oder:

$$K' = \frac{K_2}{C_{H^{\cdot}}}. \tag{5}$$

Stimmt die eben angestellte Überlegung mit den thatsächlichen Verhältnissen überein, so muss bei wechselnder $H^{\cdot}$-Konzentration, die in gewöhnlicher Weise für veränderliche $C_{NH_4^{\cdot}}$ und $C_{NO_2'}$ berechnete Konstante K_2 der H-Ionenkonzentration proportional sein.

Aus Versuchsreihe II sind die ohne Schütteln erhaltenen Zahlen wieder in Tabelle 11 zusammengestellt. Diese Zahlen beziehen sich zwar auf die Summe der beiden Zersetzungen; aber, wie oben gezeigt worden ist (s. Tabelle 2a), beträgt die ohne Schütteln entwickelte Stickoxydmenge nur etwa 6 % der Gesamtmenge des Gases, und der Einfluss des H-Ions wirkt auf die Neben- wie auf die Hauptreaktion im gleichen Sinne, nämlich beschleunigend; denn durch die Vermehrung der H-Ionenkonzentration wird mehr salpetrige Säure entstehen und der Zerfall der letzteren begünstigt. Diese Zahlen geben also ohne beträchtliche Fehler die relativen Einflüsse von verschiedenen Konzentrationen des H-Ions auf die Hauptreaktion. In der Tabelle 11 ist K_2 nach dem Schema der zweiten Ordnung berechnet, weil ($C_{NO_2'} = C_{NH_4^{\cdot}}$) sowohl NH_4- wie NO_2-Ionen im Verlauf der Zersetzung verschwinden. In der letzten Spalte stehen die K'-Werte (5). Ihre Konstanz zeigt, dass die Erscheinungen sich in der That in obiger Form darstellen lassen.

Um ferner noch zu zeigen, dass diese Proportionalität auch bei anderer NO_2-Ionenkonzentration, also bei anderem Verhältnis $\frac{C_{HNO_2}}{C_H}$

gilt, wurden nach Methode B ähnliche Versuche angestellt wie in Reihe 9, nur wurde der Essigsäurezusatz statt des Natriumnitritzusatzes variiert. Bei diesen Verhältnissen ist, wie in Reihe 9 gezeigt wurde, die Geschwindigkeit annähernd proportional der ersten Potenz der NO_2'-Konzentration. Berechnet man also die Werte für K_2' nach dem Schema der ersten Ordnung, so ergeben sich wieder konstante K'-Werte, wie man aus Tabelle 12 ersieht.

Tabelle 11.

Einfluss der H-Ionen.

Konstanter Zusatz: NH_4NO_2, 0·1-molar. Gesamtabnahme von NO_2 gemessen. Kein Schütteln. Nur etwa 5 Teile NO in 100 Teilen Gas. Temp. 90°.

HAc-Zusatz	$NaAc$-Zusatz	$C_{H^·}$	$K_2 = k_H . 10^4$	$K' = \frac{K_2}{C_{H^·}} . 10^{-6}$
0·09	0·47	0·0000035	4·05	1·16
0·25	0·25	0·000018	20·6	1·14
0·50	0·25	0·000036	40·1	1·12

Tabelle 12.

Einfluss der H-Ionen.

Konstante Zusätze: NH_4NO_3, 1·0-; $NaAc$, 1·0-; $NaNO_2$, 0·04-molar. Veränderlicher Zusatz: HAc, 0·2—0·75-molar. Temp. 75°.

HAc Zusatz	Anfangstiter a	Zeit t	Titer nach t Min. $a-x$	Zersetzung x	K_2 $1000 \frac{1}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$
0·2	27·44	32	23·74		
„	„	„	23·65	3·75	1·99
„	„	„	23·58		
„	„	„	23·78		
„	„	40	22·80	4·66	1·99
„	„	„	22·87		
0·4	27·73	16	23·96	3·80	4·00
„	„	„	23·90		
„	„	20	23·03		
„	„	„	23·11	4·61	3·95
„	„	„	23·21		
0·75	28·24	8	24·49	3·79	7·82
„	„	„	24·41		
„	„	10	23·53		
„	„	„	23·52	4·69	7·89
„	„	„	23·59		

Zusammenstellung.

HAc-Zusatz	$C_{H^·}$	K_2	$K' = \frac{K_2}{C_{H^·}} . 10^{-5}$
0·20	0·0000072	1·99	2·76
0·40	0·0000144	3·98	2·76
0·75	0·0000270	7·86	2·91

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der H-Ionenkonzentration proportional ist. Wieviel von diesem Einfluss den H-Ionen zuzuschreiben ist, und wieviel den HNO_2-Molekülen, lässt sich besser entscheiden, wenn besondere Versuche über den Einfluss der letzteren angestellt worden sind.

4. Einfluss der undissociierten salpetrigen Säure.

Es wurden Versuche angestellt, in denen wechselnde Mengen von Salpetersäure zugesetzt wurden. Die entstehenden Konzentrationen von $H^{\cdot}$- und NO_2'-Ionen und von HNO_2-Molekülen sind mit Hilfe von $k = 0{\cdot}00045$ für salpetrige Säure berechnet worden. Sie sind zusammen mit den anderen Versuchsergebnissen in Tabelle 13 angebracht.

Tabelle 13.

Einfluss von HNO_2.

Konstante Zusätze: NH_4NO_3, 0·5-; $NaNO_2$, 0·2-molar.

Veränderlicher Zusatz: HNO_3, 0·05—1·0-molar. Temp. 40°.

Nummer	HNO_3-Zusatz	Entstehende Konzentration			Zeit	Gasvolume		Geschw.: ccm N_2 pro Min.
		NO_2'	$H^{\cdot}$	HNO_2		N_2	NO	
1	0·050	0·150	0·00015	0·050	23	48·2	19·0	2·10
2	0·050	0·150	0·00015	0·050	15	41·5	11·9	2·77
3	0·206	0·015	0·006	0·20	15	11·4	40·0	0·80
4	0·258	0·0015	0·058	0·20	15	6·7	42·0	0·45
5	0·500	0·0003	0·30	0·20	15	4·8	38·7	0·31
6	0·500	0·0003	0·30	0·20	15	4·6	—	
7	1·03	0·0001	0·83	0·20	15	3·0	31·6	0·20

Um nun festzustellen, dass salpetrige Säure, wie die H-Ionen thatsächlich ihrer Konzentration proportional wirken, wie in Formel (5) angenommen worden ist, wurden Versuche angestellt, bei denen der letzte Einfluss sicher den der H-Ionen überwog. Zu diesem Zwecke variierte man, wie in den Versuchen der Reihe 13, die Menge der freien HNO_2 durch Zusätze von Salpetersäure. Hierdurch wurde beim konstanten Natriumnitritzusatz auch die NO_2-Konzentration etwas veränderlich; aber man kann diesen Fehler eliminieren, wenn man bedenkt, dass ja (s. Formel (4)):

$$K_2 = \frac{\text{Geschwindigkeit}}{C_{NO_2'}}$$

ist, wenn man also nicht die Geschwindigkeiten, sondern die Werte für K_2 vergleicht. Nimmt man dann an, dass die „katalytische“ Wirkung der HNO_2 ihrer Konzentration proportional ist, so muss (aus Formel (5)):

$$K' = \frac{K_2}{C_{HNO_2}}$$

konstant sein, was sich in der Tabelle 14 bestätigt.

Tabelle 14.

Einfluss von HNO_2.

Konstante Zusätze NH_4NO_3, 0·40-; $NaNO_2$, 0·50-molar.

HNO_3-Zusatz veränderlich. Temp. 25°.

Zusatz von HNO_3	Zeit	Volum N_2	Geschwindigkeit ccm/Min.	$\frac{\Delta k}{\Delta t} \times \frac{0{\cdot}50}{C_{NO_2'}} = K_2$	$\frac{K_2}{C_{HNO_2}} = K'$
0·0250	20	20·1	1·00	1·05	42·0
0·0500	20	36·7	1·83	2·04	40·8
0·0512	20	37·3	1·86	2·08	40·6
0·100	10	32·4	3·24	4·05	40·5
0·258	3·67	16·6	4·53	9·37	36·4

V. Theoretische Erörterung der experimentellen Ergebnisse.

In den Vorversuchen habe ich gezeigt, dass die Hauptreaktion, die Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser, unabhängig von anderen Reaktionen vor sich geht; bewiesen wurde dies dadurch, dass bloss Stickstoff und Stickoxyd in den gasförmigen Zersetzungsprodukten sich vorfinden, und dass die Stickstoffmenge von Änderungen der Stickoxydmenge völlig unabhängig ist.

Für die Stickstoffentwickelung habe ich gezeigt, dass die Geschwindigkeit proportional der $NH_4^{\cdot}$-Konzentration und der NO_2'-Konzentration ist, und dass sie sowohl durch Wasserstoffion wie durch undissociierte salpetrige Säure einzeln beschleunigt wird. Die Geschwindigkeit der Stickstoffentwickelung lässt sich, wie bereits erwähnt wurde, durch die Formel darstellen:

$$\text{Geschwindigkeit} = K(aC_{H^{\cdot}} + bC_{HNO_2}) \times C_{NH_4^{\cdot}} \times C_{NO_2'}. \qquad (6)$$

Dass diese Formel wirklich allen Thatsachen Rechnung trägt, will ich jetzt zusammenfassend zeigen:

1. Wenn nur $C_{NH_4^{\cdot}}$ veränderlich ist, dann nimmt die Formel die Gestalt: $\text{Geschwindigkeit} = \text{konst.} \times C_{NH_4^{\cdot}}$ an. Diesem entspricht die Thatsache, dass die Geschwindigkeit der NH_4-Ionenkonzentration direkt proportional ist (s. Tabelle 5).

2. Bei konstanter NO_2'-Konzentration ist wegen $NO_2' \times H^{\cdot} = \text{konst.} \times HNO_2$ die Konzentration des $H^{\cdot}$-Ions der der undissociierten salpetrigen Säure proportional. Wir haben also:

$$\text{Geschwindigkeit} = \text{konst.} \times C_{H^{\cdot}} \times C_{NH_4^{\cdot}} = \text{konst.}' \times C_{HNO_2} \times C_{NH_4^{\cdot}}.$$

Die Formel bestätigt sich in der That, denn es zeigt sich, dass in dem genannten Falle die Geschwindigkeit der Konzentration der H-Ionen oder der HNO_2-Moleküle proportional ist (s. Tabellen 11 und 12).

3. Ist in einer Versuchsreihe $C_{NO_2'}$ nicht konstant, so kann die Formel (6) nicht ohne weiteres vereinfacht werden, jedoch lassen sich die beiden Grenzfälle ohne weiteres unterscheiden:

α. wenn $a C_{H^\cdot}$ klein neben $b C_{HNO_2}$ ist, so wird die Geschwindigkeit proportional $C_{HNO_2} \times C_{NO_2'} \times C_{NH_4^\cdot}$;

β. Wenn dagegen das Glied $b C_{HNO_2}$ neben dem Glied $a C_{H^\cdot}$ zu vernachlässigen ist, so ist die Geschwindigkeit proportional $C_{H^\cdot} \times C_{NO_2'} \times C_{NH_4^\cdot}$.

γ. Sind die beiden Glieder von angenähert derselben Grössenordnung, so verhält sich die Geschwindigkeit so, als ob die beiden Vorgänge *α.* und *β.* nebeneinander verlaufen.

Um das Grössenverhältnis der Konstanten a und b zu bestimmen, sind offenbar die Versuchsreihen 7, 8, 9 und 13 am brauchbarsten, da hier die Bedingungen *α.* und *β.* nicht erfüllt sind.

Durch Probieren finde ich, dass in 7 und 8: $a:b = 80$, in 9: $a:b = 200$, in 13: $a:b = 7$ den Zahlen am besten genügt. In der folgenden Berechnung setze ich $b = 1$.

Tabelle 7a und 8a.

Nr.	$80\, C_{H^\cdot}$	C_{HNO_2}	$\frac{K_I}{(80\, C_{H^\cdot} + C_{HNO_2})\, C_{NH_4}} = \frac{\text{Geschw.}}{C_{NO_2}}$
1	56.10^{-5}	140.10^{-5}	13.10^3
2	„	„ „	12
3	„	70 „	13
4	„	„ „	11
5	„	„ „	11
6	„	35 „	9
7	„	„ „	9
1	„	140 „	13
2	„	„ „	13
3	„	35 „	14
4	„	„ „	14
5	„	17 „	15
6	„	„ „	14

Tabelle 9a.

Nr.	$200\, C_{H^\cdot}$	C_{HNO_2}	$\frac{K_I}{(200\, C_{H^\cdot} + C_{HNO_2})\, C_{NO_4}} = \frac{\text{Geschw.}}{C_{NO_2}}$
1	140.10^{-5}	70.10^{-5}	38.10^3
2	„	„ „	46
3	„	35 „	36
4	„	„ „	34
5	„	17 „	40
6	„	„ „	40

Tabelle 13a.

Nr.	$7 C_{H^{\cdot}}$	C_{HNO_2}	Geschwindigkeit $(7 C_{H^{\cdot}} + C_{HNO_2}) C_{NO_4} C_{NO_2}$
1	0·001	0·050	540·0
2	0·001	0·050	720·0
3	0·042	0·2	440·0
4	0·41	0·2	1000·0
5	2·1	0·2	880·0
6	2·1	0·2	
7	5·8	0·2	660·0

In Versuch 9 ist, wie aus der Tabelle 9a ersichtlich ist, $a C_H$ bedeutend grösser als $b C_{HNO_2}$. Es ist also bereits annähernd der Fall β. realisiert. Da zudem C_H und $C_{NH_4^{\cdot}}$ konstant sind, so ist:

$$\text{Geschwindigkeit} = \text{konst.} \times C_{NO_2}.$$

Dies stimmt mit den Thatsachen überein. In Versuch 6, wo ebenfalls $C_{H^{\cdot}}$ und C_{NH_4} konstant sind, ist dagegen $b C_{HNO_2}$ etwa sechsmal grösser als $a C_{H^{\cdot}}$ (unter der Annahme $a : b = 80$). Es wird also angenähert der Fall α. realisiert sein. Da aber wegen der konstanten Wasserstoffionenkonzentration C_{HNO_2} proportional $C_{NO_2'}$ ist, so haben wir, den Thatsachen entsprechend:

$$\text{Geschwindigkeit} = \text{konst.} \times C^2_{NO_2}.$$

In Versuch 14 ist ebenfalls der Fall α. realisiert, da $a C_{H^{\cdot}}$ rund 100mal so klein wie $b C_{HNO_2}$ ist. Da C_{NH_4} konstant ist, so haben wir:

$$\text{Geschwindigkeit} = \text{konst.} \times C_{HNO_2} \times C_{NO_2}.$$

Auch im Versuch 10 ist $a C_{H^{\cdot}}$ rund 100mal so kein wie $b C_{HNO_2}$ $\left(\frac{a}{b} = 10\right)$, da aber in diesem Fall ausser C_{NH_4} auch C_{HNO_2} konstant ist, so haben wir:

$$\text{Geschwindigkeit} = \text{konst.} \times NO_2.$$

Das Verhältnis $a : b$ nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu (7 bei 40°, 80 bei 75°, 200 bei 91°). Dies kann durch eine Änderung der Dissociationskonstante von HNO_2 bedingt sein. Bei den obigen Rechnungen ist $K_{HNO_2} = 0{\cdot}0004$ angenommen.

Was die Deutung der gefundenen Gesetzmässigkeiten betrifft, so scheint mir, das zwei voneinander unabhängige Reaktionen nebeneinander unter Stickstoffentwickelung verlaufen. Die Geschwindigkeit der einen Reaktion ist $= \text{konst.} \times C_{H^{\cdot}} \times C_{NO_2'} \times C_{NH_4}$ oder auch $= \text{konst.} \times C_{HNO_2} \times C_{NH_4}$ oder $= \text{konst.} \times C_H \times C_{NH_4NO_2}$. Die Geschwindigkeit der anderen Reaktion ist $= \text{konst.} \times C_{HNO_2} \times C_{NO_2} \times C_{NH_4}$, oder $= \text{konst.} \times C^2_{HNO_2} \times C_{NH_3}$, oder $= \text{konst.} \times C_{HNO_2} \times C_{NH_4NO_2}$.

Welche von diesen Formeln vorzuziehen ist, d. h. welche Stoffe primär miteinander reagieren, kann ich vorläufig nicht entscheiden.

VI. Die Affinitätsgrösse der salpetrigen Säure.

Da die katalytische Beschleunigung der Zersetzung des Ammoniumnitrits von der Konzentration der Wasserstoffionen, bezw. der freien salpetrigen Säure abhängt, so sollte diese Beschleunigung ein Mass für die freie Säure sein. Auf solche Weise muss eine Bestimmung des Dissociationsgrades der salpetrigen Säure möglich sein.

Setze ich zunächst zu einer ziemlich konzentrierten Lösung von Ammoniumnitrit eine kleine Menge Salpetersäure (0·05 Mole) hinzu, so wird sich folgendes Gleichgewicht:

$$\frac{C_{H'} \times C_{NO_2'}}{C_{HNO_2}} = k_{HNO_2} \qquad (1)$$

einstellen. Da die salpetrige Säure sicher zu den schwächeren Säuren gehört, muss k klein sein; C_{HNO_2} ist auch klein; $C_{NO_2'}$ ist dagegen neben C_{HNO_2} gross, und es wird deshalb $C_{H'}$ verschwindend klein. Dann wird die Menge der undissociierten HNO_2 gleich der Menge der zugesetzten Salpetersäure. Es sind demgemäss in der Gleichung (1) nur $C_{H'}$ und k_{HNO_2} unbekannt.

In einem analogen Versuche setze ich Essig- anstatt Salpetersäure hinzu, bis dieselbe Beschleunigung stattfindet. Die Konzentration der H-Ionen, bezw. der freien HNO_2 muss dann dieselbe sein wie im ersten Versuche. Das Gleichgewicht (1) gilt auch in diesem Falle, ausserdem aber noch das Gleichgewicht:

$$\frac{C_{H'} \times C_{Ac'}}{C_{HAc}} = k_{HAc} = 0{\cdot}0000180. \qquad (2)$$

Nun kann hier undissociierte HNO_2 nur durch Verbrauch der H-Ionen der zugesetzten Essigsäure entstehen; es werden dann entsprechend H-Ionen auf Kosten der undissociierten HAc-Moleküle gebildet, bis das Gleichgewicht wieder erreicht ist.

$$HAc + NO_2' = HNO_2 + Ac'.$$

Beim Gleichgewicht muss dann die Konzentration der Ac-Ionen gleich der der HNO_2-Moleküle sein, d. h. im zweiten Versuche ist die Menge der Ac-Ionen gleich der im ersten Versuche zugesetzten Salpetersäuremenge.

In Gleichung (2) sind nun alle Grössen ausser $C_{H'}$ bekannt. Diese lässt sich berechnen; und man erhält, wenn man den so gefundenen Wert für $C_{H'}$ in Gleichung (1) einsetzt, sofort den Wert für die Affinitätskonstante der salpetrigen Säure.

Nach Methode C. wurden die in der Tabelle 15 angeführten Versuche bei einer Temperatur von 25° gemacht. Aus der Kurve für die Beschleunigungen findet man, dass ein Zusatz von 0·222-norm. Essigsäure denselben Einfluss hat wie von 0·0500-norm. Salpetersäure. Bei

diesen konzentrierten Lösungen haben wir den Nachteil, dass wir wenig von den Dissociationsverhältnissen wissen. Wir können aber annehmen, dass die zugesetzte Salpetersäure vollständig durch undissociierte salpetrige Säure ersetzt wird. Es kann keine undissociierte HNO_3 in der Lösung übrig bleiben, weil die H-Ionenkonzentration bei Gegenwart der überschüssigen NO_2-Ionen verschwindend klein wird. Wir müssen ferner annehmen, dass das Ac-Radikal nur in den zwei Formen HAc und Ac' vorhanden ist. Die Konzentration der NO_2-Ionen können wir nur annähernd schätzen. In 0·5-molarer Natriumnitritlösung sind 72 % des Salzes dissociiert, was sich durch Extrapolation der von Schumann gefundenen Werte ergiebt. Durch die vorhandenen NH_4-Ionen wird undissociiertes NH_4NO_2 gebildet und dadurch die NO_2-Ionenmenge noch etwas verkleinert. Da wir aber diesen Einfluss nur in sehr roher Weise hätten schätzen können, so wollen wir ihn vernachlässigen. Durch diese Vernachlässigung wird wohl der genommene Wert für $C_{NO_2'}$ etwa 10 bis 20 % zu hoch, dementsprechend der daraus erhaltene Wert für k_{HNO_2} 10—20 % zu niedrig sein.

Setzen wir nun die entsprechenden Werte in die Gleichungen (1) und (2) ein, also:

$$C_{Ac'} = 0{\cdot}050, \quad (3)$$

$$C_{HAc} = 0{\cdot}222 - 0{\cdot}05 = 0{\cdot}172; \quad (4)$$

aus (3) und (4) bekommen wir:

$$C_{H\cdot} = 0{\cdot}000062,$$

$$C_{HNO_2} = 0{\cdot}050,$$

$$C_{NO_2'} = (0{\cdot}50 - 0{\cdot}05) \times 0{\cdot}72 = 0{\cdot}32,$$

so bekommen wir den Wert:

$$k_{HNO_2} = 0{\cdot}00040.$$

Tabelle 15.

Konstante Zusätze: NH_4NO_3, 0·40-; $NaNO_2$, 0·50-molar.
Veränderlicher Zusatz von Säure. Temp. 25°.

Zusatz		Zeit	Volum N_2	Volum N_2 in 20 Minuten
Säure	Stärke			
HNO_3	0·0250	20	20·1	20·1
	0·0500	20	36·5	36·5
	0·0500	20	37·0	37·0
	0·0512	20	37·3	37·3
	0·100	10	32·4	64·8
	0·258	3·67	16·6	90·5
HAc	0·2144	20	35·1	35·1
	0·2144	20	35·1	35·1
	0·280	20	39·3	39·3
	0·280	20	39·0	39·0
	0·280	20	39·7	39·7

Zusammenfassung.

1. Es hat sich ergeben, dass die Zersetzung des Ammoniumnitrits nur eine messbare Geschwindigkeit erreicht unter dem Einfluss von Wasserstoffion und von freier salpetriger Säure. Unter den anderen geprüften Substanzen fand ich keine, welche eine Beschleunigung bewirkte.

2. Da die Zersetzung nur in saurer Lösung stattfindet, so werden immer kleinere oder grössere Mengen Stickoxyd gleichzeitig durch den Zerfall der salpetrigen Säure entwickelt; von dieser Nebenzersetzung aber ist die Hauptreaktion, die Zersetzung des Ammoniumnitrits, unabhängig.

3. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist proportional den Konzentrationen der Ionen $NH_4^{\cdot}$ und NO_2' und wird durch Wasserstoffion und freie salpetrige Säure einzeln beschleunigt. Ich schliesse daraus, dass wahrscheinlich zwei unabhängige Vorgänge unter Stickstoffentwickelung nebeneinander verlaufen.

4. Die Affinitätskonstante der salpetrigen Säure ist durch die beschleunigende Wirkung derselben auf die Zersetzung von Ammoniumnitrit bestimmt und die Zahl $k = 0{\cdot}00040$ gefunden worden. Wegen der Ungenauigkeit, mit der die NO_2-Ionenkonzentration im gebrauchten Reaktionsgemische geschätzt werden konnte, liegt der genommene Wert wahrscheinlich etwa 10—20% zu hoch; dementsprechend ist der daraus erhaltene Wert der Konstanten 10—20% zu niedrig. Immerhin ist diese Zahl eine Bestätigung für den in anderer Weise von Schumann bestimmten Wert 0·00045.

5. Im Verlauf der Experimentaluntersuchung wurde:

a. eine qualitative Methode ausgearbeitet, um Stickoxydul neben Stickstoff und Stickoxyd nachzuweisen. Diese Methode könnte wohl auch zu quantitativen Analysen Anwendung finden;

b. habe ich ferner zwei Abänderungen ausgearbeitet, für die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch Messung des entwickelten Gases;

c. habe ich beobachtet, dass Ammoniumsalz Permanganat in geringem Grade reduziert, wenn auch salpetrige Säure gegenwärtig ist.

An dieser Stelle ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Prof. Ostwald meinen Dank auszusprechen für die Anregung zu der vorstehenden Arbeit und für das freundliche Interesse, welches er mir während der Ausführung derselben erwiesen hat. Auch möchte ich den Herren Dr. Bodenstein, Dr. Böttger und ganz besonders Dr. Luther für die mir immer gern erteilten Ratschläge danken.

Über die Dissociation der Merkurihaloide.

Von

Harry Morse.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Die Thatsache, dass die Quecksilberhalogensalze sich in vielen chemischen Reaktionen ganz anders verhalten wie die meisten anderen Haloide, ist schon sehr lange bekannt. Gay-Lussac bemerkte, dass Quecksilbersalze die Titration von Chlor mittels Silbernitrat störend beeinflussen. Faraday zeigte, dass eine Lösung von Quecksilberchlorid den elektrischen Strom nur sehr schlecht leitet, und diese Thatsache wurde damals erklärt durch die Annahme, dass Chlor und Quecksilber in dieser Verbindung eine sehr schwache Affinität besitzen. Hittorf[1]) wies darauf hin, dass die Annahme einer Proportionalität zwischen elektrischem Widerstand und chemischer Verwandtschaft keineswegs gerechtfertigt sei. Auch zog Rose[2]) aus dem chemischen Verhalten des Quecksilberchlorids, namentlich seiner Beständigkeit gegen Säuren, den Schluss, dass in ihm Chlor und Quecksilber sehr fest aneinander gebunden sind.

Eine Erklärung dieser widersprechenden Ansichten ergab die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Merkurichlorid ist nach dieser Theorie, ein Salz, welches in Lösung nur zu einem sehr kleinen Bruchteile in Ionen gespalten ist. Bestimmungen der Leitfähigkeit[3]), des Dampfdruckes[4])

---

[1]) Pogg. Ann. **106**, 344. [2]) Pogg. Ann. **117**, 298.

[3]) Grotrian, Wied. Ann. **18**, 177. — Fitzpatrick, Phil. Mag. (5) **24**, 377. — Ley, Diese Zeitschr. **30**, 193 (1899).

[4]) Raoult, Compt. rend. **87**, 167.

und Gefrier-, resp. Siedepunktes[1]) der Merkurichloridlösungen zeigen sehr deutlich, dass die Dissociation ausserordentlich klein ist. Diese Messungen ergeben aber kaum eine grobe Annäherung für ihren thatsächlichen Betrag; erstens, weil die in Frage kommende Grösse so sehr klein ist, und zweitens wegen der in wässerigen Lösungen wahrscheinlich vorhandenen Hydrolyse[2]).

Die Dissociation von Quecksilberbromid, resp. Jodid scheint einen noch kleineren Wert als die des Chlorids zu haben, wiewohl auch hierüber noch keine genaueren Messungen vorliegen. Dafür sprechen jedoch die Messungen der Leitfähigkeit (und bei Merkuribromid der Gefrierpunktserniedrigung), sowie auch die Reihenfolge in der Wirksamkeit auf Organismen[3]). Es zeigt sich nämlich, dass in Lösungen gleicher Molekularkonzentration das Chlorid bei weitem die stärkste Giftwirkung äussert, das Jodid die schwächste. Zwischen diesen beiden steht das Bromid. Diese Reihenfolge in der Dissociation ist auch aus Analogie mit den Halogensalzen anderer Metalle zu erwarten[4]).

Zur Messung oder vielmehr zur Berechnung dieser sehr kleinen Dissociation sind nun von Luther[5]) zwei experimentelle Wege vorgeschlagen worden. Der eine Weg ergiebt sich aus Messungen der E. K. und der andere aus der Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Haloide in Merkuriionenlösungen. Im letzteren Falle muss eine Lösung von Merkuriion, wegen der sehr geringen Dissociation der Merkurihaloide, die Eigenschaft besitzen, schwerlösliche Haloide aufzulösen, gerade wie starke Säuren im stande sind, schwerlösliche Basen oder schwerlösliche Salze schwächerer Säuren aufzulösen[6]).

Auf diesen beiden Wegen berechnete nun Luther die Dissociationskonstante des Merkurichlorids und fand eine ziemlich gute Übereinstimmung. In der vorliegenden Arbeit soll die zweite dieser Methoden verwendet werden.

2. Qualitativer Teil.

Schon Wackenroder[7]) macht darauf aufmerksam, dass die Silberhaloide in Merkurinitratlösung ziemlich reichlich löslich sind, und Stas[8])

---

[1]) Beckmann, Diese Zeitschr. **30**, 247 (1899). [2]) Ley, loc. cit.
[3]) Paul, Vortrag. Hamburg 1901.
[4]) Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1896).
[5]) Diese Zeitschr. **36**, 402 (1901).
[6]) Ostwald, Analyt. Chemie (2. Aufl.) 77 u. 151.
[7]) Wied. Ann. **41**, 317.
[8]) Ann. Phys. Chem. (5) **3**, 145.

machte einige Bestimmungen der Löslichkeit von Chlorsilber in Merkurinitrat- und Merkuriacetatlösung. Die Silberhaloide lassen sich infolgedessen aus Merkurinitratlösung sehr schön umkrystallisieren. Auf diese Weise umkrystallisierte Salze sind für die meisten in dieser Arbeit gemessenen Löslichkeiten benutzt worden, nachdem Kontrollversuche gezeigt hatten, dass der Unterschied in der Löslichkeit zwischen dem krystallisierten und dem scheinbar amorphen Salze innerhalb der Fehler der Versuchsmethode liegt. Ein solches Salz, aus Merkurinitrat umkrystallisiert, mit Salpetersäure und Wasser gründlich ausgewaschen und bei 120° getrocknet, zeigt sich bei der Analyse als vollkommen reines Silberchlorid (resp. Bromid, Jodid).

Die Analyse wurde auf zweierlei Weise ausgeführt. Eine gewogene Menge des Haloids wurde mittels Zink, resp. Magnesium in der Wärme reduziert, durch Filtration von den Metallen befreit, und Chlor, resp. Halogen im Filtrat einerseits nach Volhard, andererseits durch Wägung als Chlor- (resp. Brom-, Jod-)silber bestimmt. Folgendes sind einige experimentell gefundene Zahlen:

0·6847 g $AgCl$	ergab nach Volhard	0·6821 g $AgCl$
	gewichtsanalytisch	0·6859 g „
0·6153 g $AgBr$	ergab nach Volhard	0·1833 g $AgBr$
	gewichtsanalytisch	0·6169 g „
0·6879 g AgJ	ergab nach Volhard	0·6862 g AgJ
	gewichtsanalytisch	0·6887 g „

Bemerkenswert ist auch die Thatsache, dass die so erhaltenen Krystalle gegen Lichtwirkung sehr beständig sind. Nach achtmonatlichem Stehen im Licht war bei dem Chlorid keine Spur von Farbenänderung zu erkennen. Bei dem Bromid und Jodid schien eine Veränderung erfolgt zu sein, doch war dieselbe so gering, dass sie kaum mit Sicherheit konstatiert werden konnte.

Versucht man, aus starken Merkurinitratlösungen die Salze umzukrystallisieren, so findet man, dass Jodsilber viel reichlicher gelöst wird als die anderen Haloide des Silbers, und aus einer ca. doppeltnormalen Lösung von Merkurinitrat krystallisiert ein weisses Salz von der Zusammensetzung: $2AgJ.Hg(NO_3)_2$ aus[1]).

Aus der Lösung von Bromsilber in Merkurinitrat lässt sich das entsprechende komplexe Salz nicht leicht herstellen. Erst nach wochenlangem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure scheidet sich aus der sirupartigen Lösung das weisse Salz:

$$2AgBr.Hg(NO_3)_2$$ aus.

---

[1]) Preuss, Wied. Ann. **29**, 326.

Diese Verbindungen sind nur schwer in reinem Zustand zu erhalten, da die Krystalle sehr klein sind, und die anhaftende sirupdicke Mutterlauge sich nur unvollständig mittels Thonplatten entfernen lässt. Die Analysen ergeben deshalb nur Annäherungszahlen. Wasser, Alkohol, und die meisten untersuchten Lösungsmittel zerlegen sofort die beiden Verbindungen in ihre Komponenten. Eine ähnliche Verbindung von Chlorsilber herzustellen, ist mir nicht gelungen.

Die Merkurihaloide sind ebenfalls im stande, komplexe Verbindungen mit Merkurinitrat zu bilden. Merkurichlorid, -bromid und -jodid sind in Merkurinitratlösung viel leichter löslich wie im Wasser, und die den Silberverbindungen entsprechenden Salze:

$$HgJ_2 . Hg(NO_3)_2 \text{ [1]} \quad \text{oder} \quad HgJNO_3,$$
$$HgBr_2 . Hg(NO_3)_2 \quad \quad HgBrNO_3,$$

lassen sich ohne Schwierigkeit darstellen. Das erste Salz $HgJ_2 . Hg(NO_3)_2$ ist schon lange bekannt, das zweite habe ich in ziemlich reinem Zustand dargestellt. Die Analysen stimmen mit der angegebenen Formel gut überein. Diese Salze sind denen des Silbers ähnlich und werden ebenfalls durch Wasser, Alkohol u. s. w. glatt in ihre Bestandteile zerlegt. Das reine Salz $HgClNO_3$ habe ich nicht darstellen können.

Es sei hier bemerkt, dass, wie aus der Theorie zu erwarten, die Silber- und Quecksilberhaloide, sowie auch die Haloide des Bleis und des Thalliums, in den Lösungen vieler einigermassen gut dissociierter Merkurisalze (z. B. Sulfat und Chlorat), löslicher sind als in Wasser. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese Löslichkeitszunahme nicht nur der geringen Dissociation der Merkurihaloide, sondern auch teilweise der Bildung von komplexen Salzen zuzuschreiben ist.

3. Theoretisches.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist eine möglichst genaue Berechnung der Dissociationskonstante des Quecksilberchlorids mittels Messungen der Löslichkeit von Chlorsilber in Merkurinitratlösung. Auch wurden Messungen der Löslichkeit von Bromsilber und Jodsilber in demselben Lösungsmittel gemacht, und ist als deren Resultat eine angenäherte Berechnung der Dissociationskonstanten des Quecksilberbromids, resp. -jodids in dem sechsten Teil dieser Arbeit angegeben. Da aber bei diesen beiden Salzen die Schwierigkeiten bei der Berechnung wegen Komplexbildung sehr gross sind, habe ich mich hauptsächlich auf die Untersuchung des Merkurichlorids beschränkt.

---

[1] Preuss, loc. cit.

Die Auflösung des Chlorsilbers in Merkurinitratlösung kann folgenderweise schematisch dargestellt werden:

$$2\,AgCl_{\text{fest}} + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Ag^{\cdot} + HgCl_2,$$

oder:

$$AgCl_{\text{fest}} + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + HgCl^{\cdot}.$$

Für das Gleichgewicht sind folgende Gleichungen massgebend:

Gleichgewichte.	Entsprechende Konstante
I. $HgCl_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$,	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'^2}{HgCl_2} = K_1$,
II. $HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^{\cdot} + Cl'$,	$\frac{HgCl^{\cdot} \times Cl'}{HgCl_2} = K_2$,
III. $HgCl^{\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Cl'$,	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'}{HgCl^{\cdot}} = \frac{K_1}{K_2} = K_3$,
IV. $Hg^{\cdot\cdot} + HgCl_2 \rightleftarrows 2\,HgCl^{\cdot}$,	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgCl_2}{[HgCl^{\cdot}]^2} = \frac{K_1}{[K_2]^2} = K_4$,
[V. $Ag^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows AgCl$,	$Ag^{\cdot} \times Cl' = K_5$.]

Erfolgt die Auflösung vorwiegend nach dem ersten Schema, so muss K_1 = konstant sein.

Erfolgt sie dagegen nach dem zweiten Schema, so muss K_3 eine Konstante sein.

Von den hier auftretenden Grössen sind folgende bekannt: Erstens die Gesamtkonzentration des Quecksilbers und des Chlors vor und nach den Löslichkeitsversuchen; ferner, aus denselben Daten, die Konzentration des Silbers, woraus man, mit Hilfe des Wertes für das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers, die Konzentration des Chlorions berechnen kann. Zur vollständigen Berechnung der Konstanten braucht man nun noch die Dissociation des Merkurinitrats und daher die Konzentration des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions zu kennen. Treten beide Vorgänge gleichzeitig messbar ein, so muss K_4 ermittelt werden — dies geschah durch Ausschüttelungsversuche.

Vorläufig kann man folgende Überlegung ausführen: Ist das durch Auflösen von Chlorsilber in einer Lösung von Merkurinitrat gebildete Merkurichlorid vorwiegend als solches vorhanden, so muss die aus den Löslichkeitsversuchen berechnete Konstante K_1 sich als angenähert konstant zeigen. Andererseits muss, falls das in der Lösung gebildete Merkurichlorid vorwiegend mit Merkurinitrat zusammentritt, Gleichung IV. erfüllt und damit K_4 eine Konstante sein. Letztere Konstante kann jedoch aus den Löslichkeitsversuchen ohne Kenntnis der Konzentration des zusammengesetzten Ions $HgCl^{\cdot}$ nicht berechnet werden.

Diese Beziehungen gelten alle unter der Voraussetzung, dass $(HgClNO_3)$ stark dissociiert ist, oder dass unter den Versuchsbedingungen sein Dissociationsgrad angenähert konstant bleibt.

Wie ersichtlich, ist es nötig, bevor man eine numerische Rechnung ausführen kann, die Dissociation des Merkurinitrats in salpetersauren Lösungen und daher die Konzentration des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions mindestens angenähert zu bestimmen.

4. Quantitativer Teil.

a. Die Dissociation des Merkurinitrats.

Messungen der Leitfähigkeit ergeben Resultate, die wegen der verwickelten Zusammensetzung der Lösung keine genaue Kenntnis ihrer Dissociation liefern. Sämtliche Lösungen müssen einen Überschuss an Salpetersäure enthalten. Infolgedessen ist die Bildung kleiner Mengen einer ziemlich schwach dissociierten komplexen Säure sehr wahrscheinlich, und die Berechnung der Konzentration des wirklich vorhandenen $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions sehr schwierig.

Dagegen ergeben die Messungen der Gefrierpunktserniedrigung ein Bild von der Gesamtmolenkonzentration, und es lässt sich auf diese Weise eine angenäherte Bestimmung der $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration erreichen.

Tabelle 1 giebt eine Zusammenstellung der Zahlen aus den Messungen der Gefrierpunktserniedrigung.

Tabelle 1.

Norm. Salpetersäure + Merkurinitratkonzentration	Erniedrigung
0·00	3·700
0·262	4·499
1·000	6·800
$^1/_{10}$-norm. Salpetersäure + $Hg(NO_3)_2$	
0·000	0·356
0·050	0·506
0·100	0·676

Versucht man, mit Hilfe des Wertes der Molekularerniedrigung für Wasser, 1·85, aus obigen Versuchen den Dissociationsgrad zu berechnen, so findet man für normale Salpetersäure 100 % Dissociation, was sicher nicht der Fall ist. Nun hat Abegg[1]) gefunden, dass in konzentrierten Lösungen die Konstante der Molekularerniedrigung steigt.

Es wurde daher eine Rechnung unter folgenden Voraussetzungen versucht:

---

[1]) Diese Zeitschr. 15, 209 (1894).

1. Der Dissociationsgrad von normaler Salpetersäure ist bekannt.

2. Die für Salpetersäure empirisch gefundene Konstante der Molekularerniedrigung gilt auch für Lösungen von Merkurinitrat in Salpetersäure.

3. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz besitzt innerhalb enger Grenzen Gültigkeit.

Der Dissociationsgrad der normalen Salpetersäure ergiebt sich aus Leitfähigkeitsmessungen gleich 0·82. Daraus ist die Gesamtmolenkonzentration 1·82. Die gemessene Gefrierpunktserniedrigung einer solchen Lösung beträgt 3·700°. Die Konstante der Molekularerniedrigung ist für diese Lösung $\frac{3\cdot700}{1\cdot82}$ = ca. 2·0.

Daraus erhalten wir:

$$\frac{H^{\cdot} \times NO_3'}{HNO_3} = 3\cdot73. \qquad (1)$$

Wir haben weiter:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times (NO_3')^2}{Hg(NO_3)_2} = K \qquad (2)$$

gleich die unbekannte Dissociationskonstante des Merkurinitrats. Haben wir nun eine Lösung, die sowohl an Salpetersäure, wie an Merkurinitrat normal ist, so ist ferner:

$$H^{\cdot} + 2\,Hg^{\cdot\cdot} = NO_3', \qquad (3)$$

$$HNO_3 = 1 - H^{\cdot}, \qquad (4)$$

$$Hg(NO_3)_2 = 1 - Hg^{\cdot\cdot}. \qquad (5)$$

Wir lösen diese Gleichungen durch Probieren auf, da eine explizite Auflösung nach $Hg^{\cdot\cdot}$ zu verwickelten Gleichungen führt. Wir finden so, dass für eine Lösung, die gleichzeitig an Salpetersäure und Merkurinitrat normal ist, der Wert $Hg^{\cdot\cdot} = 0\cdot4$ die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergiebt. Es ist nämlich, unter dieser Annahme, die Gesamtkonzentration in dieser Lösung gleich:

H	$+ NO_3$	$+ HNO_3$	$+ Hg$	$+ Hg(NO_3)_2$	
0·7	+ 1·5	+ 0·3	+ 0·4	+ 0·6	= 3·5

Andererseits beträgt die gemessene Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung 6·8°. Berechnen wir hieraus mittels unserer neuen Konstanten die Gesamtmolenkonzentration, so erhalten wir:

$$\frac{6\cdot8}{2\cdot0} = 3\cdot4,$$

einen Wert, der mit dem oben berechneten gut übereinstimmt. Die $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration in einer Lösung von normalem Merkurinitrat in normaler Salpetersäure hat daher einen Wert von 0·40.

Auf dieselbe Weise berechnet, finden wir für eine $^1/_{10}$-norm. Lösung von Merkurinitrat in $^1/_{10}$-norm. Salpetersäure den Wert 0·04. Die relative Konzentration des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions ändert sich also nur wenig mit der Verdünnung, falls die Konzentration der Säure in demselben Verhältnis geändert wird. Aus diesem Grunde habe ich die sämtlichen Konstanten unter der Annahme berechnet, dass der Dissociationsgrad von Merkurinitrat in Salpetersäure von angenähert derselben Konzentration den Wert 0·4 besitzt. Dieser Wert kann mit einem Fehler von 10—20 % behaftet sein. Da aber der Fehler in anderen zur Rechnung benutzten Zahlen von derselben Grössenordnung ist, können wir uns mit dieser Annäherung begnügen.

b. Quantitative Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in zugeschmolzenen Röhren von 50, 100 und 200 ccm Inhalt ausgeführt. Bei der direkten Bestimmung der Löslichkeit der Silberhaloide wurde eine gewogene Menge des betreffenden Haloids in das Rohr gefüllt und mit einer gemessenen Menge Merkurinitratlösung von bekanntem Gehalt versetzt.

Bei sämtlichen Versuchen wurde das Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht, indem ein Rohr gleich an den Schüttelapparat eines Thermostaten bei 25° befestigt wurde, ein zweites Rohr aber vorher einige Zeit auf 60—70° erhitzt und dann erst in den Thermostaten gebracht. Nachdem das Gleichgewicht erreicht (in den meisten Fällen nach 3—6 Tagen), wurden die Enden des Rohres abgeschnitten und der ganze Inhalt durch einen Goochschen Tiegel rasch filtriert. Die zurückgebliebene Menge Silbersalz wurde erst mit Salpetersäure und dann mit Wasser gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen. Die Genauigkeit beträgt ca. 1 %.

In den Fällen, wo der Einfluss eines Überschusses des einen oder des anderen Ions bestimmt werden sollte, wurden Lösungen von bekanntem Gehalt an Silbernitrat, Merkurichlorid und Merkurinitrat zusammengeschüttelt und die Menge des ausgeschiedenen Silberhaloids wie oben bestimmt.

Da sämtliche Versuche in salpetersaurer Lösung ausgeführt werden mussten, wurde der Einfluss der Salpetersäure auf die Löslichkeit der Silberhaloide in Merkurinitratlösung untersucht. Es ergab sich, dass die Unterschiede in dieser Löslichkeit, bei Säuren von Konzentrationen zwischen zehntelnormal und doppeltnormal innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Tabelle 2.

Löslichkeit der Silberhaloide in Merkurinitratlösungen bei 25°.

$Hg(NO_3)_2$ resp. HNO_3 Mol pro Liter	*AgCl*		*AgBr*		*AgJ*	
	g pro Liter	Mol pro Liter	g pro Liter	Mol pro Liter	g pro Liter	Mol pro Liter
1·000	6·896	0·04810	6·878	0·03660	25·160	0·10700
0·100	2·000	0·01395	1·640	0·00873	2·730	0·01161
0·050	1·310	0·00914	1·200	0·00639	1·737	0·00740
0·025	0·990	0·00690	0·863	0·00459	1·118	0·00476
0·0125	0·715	0·00499	0·618	0·00329	0·841	0·00358
0·0100	0·620	0·00432	0·575	0·00306	0·800	0·00340

Die Zahlen in Tabelle 2 sind Mittelwerte aus verschiedenen Versuchsreihen. Sie sind teils mit krystallisiertem, teils mit „amorphem“ Silberhaloid erhalten worden. Ein Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen hat sich nicht gezeigt.

Die Kurven in Fig. 1 stellen die oben angegebenen Zahlen graphisch dar.

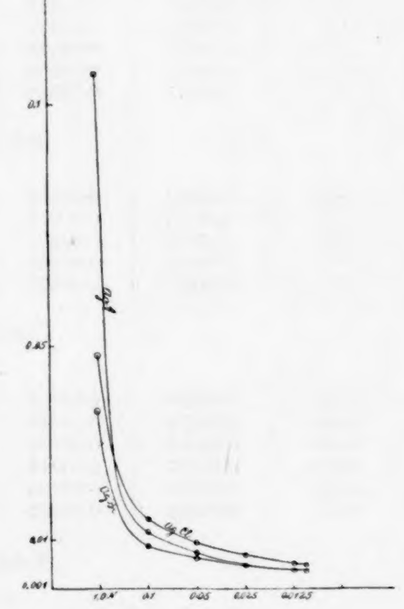


Fig. 1.

Die weiteren quantitativen Löslichkeitsversuche beschränken sich auf Chlorsilber. Folgende Versuchsreihen wurden ausgeführt:

1. mit einem wechselnden Überschuss an Merkurichlorid,
2. mit einem wechselnden Überschuss an Silbernitrat,
3. mit einem angenähert konstanten Überschuss an Silbernitrat und einer wechselnden Merkurinitratkonzentration,
4. mit wechselnder Merkurinitratkonzentration.

Die Tabellen 3—7 enthalten eine Zusammenstellung sämtlicher Löslichkeitsbestimmungen.

c. Berechnung der Konstanten.

Die Berechnung der in der Tabelle angegebenen Werte wurde folgendermassen ausgeführt.

Tabellen

Analytische Resultate.				Berechnung der	
1.	2.	3.	4.	5.	6.
HNO_3	$Hg(NO_3)_2$	$HgCl_2$	$AgNO_3$	$Hg^{\cdot\cdot}$-Ion	Cl'-Ion

Tabelle 3.

Mit wechselnder Merkuri

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·05	0·04063	0·00439	0·00878	0·0160	2·05 . 10^{-8}
	0·04219	0·00776	0·00550	0·0168	3·27
	0·04788	0·01212	0·00425	0·0192	4·23
	0·04823	0·01677	0·00353	0·0193	5·10
	0·04852	0·02145	0·00289	0·0194	6·22
	0·04857	0·03103	0·00206	0·0198	8·73
	0·04911	0·04089	0·00178	0·0196	10·10

Tabelle 4.

Mit wechselnder Silber

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·05	0·04706	0·00294	0·01586	0·019	1·13 . 10^{-8}
	0·04783	0·00217	0·02434	0·019	0·74
	0·04849	0·00151	0·03300	0·019	0·55
	0·04879	0·00121	0·04240	0·0195	0·42
	0·04897	0·00103	0·05205	0·0196	0·35

Tabelle 5.

Mit einem Überschuss an Silbernitrat und

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·025	0·02389	0·00117	0·02233	0·010	0·80 . 10^{-8}
0·035	0·03354	0·00146	0·02292	0·013	0·78
0·050	0·04816	0·00184	0·02368	0·019	0·76
0·060	0·05787	0·00214	0·02428	0·023	0·74
0·080	0·07235	0·00265	0·02530	0·029	0·71
0·100	0·09682	0·00319	0·02638	0·039	0·68

Tabelle 6.

Mit wechselnder Merkurinitratkonzentration

1.	2.	3.	4.	5.	6.
0·020	0·01694	0·00307	0·00614	0·007	2·93 . 10^{-8}
0·030	0·02631	0·00369	0·00739	0·010	2·44
0·040	0·03581	0·00419	0·00838	0·015	2·14
0·050	0·04501	0·00490	0·00980	0·018	1·83
0·060	0·05497	0·00503	0·01006	0·022	1·79
0·070	0·06412	0·00597	0·01093	0·026	1·65

Tabelle 7.

Mit wechselnder Merkurinitratkonzentration

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1·00	0·97600	0·02402	0·04805	0·390	0·37 . 10^{-8}
0·10	0·09305	0·00695	0·01390	0·037	1·29
0·05	0·04543	0·00457	0·00914	0·018	1·97
0·025	0·02155	0·00345	0·00691	0·009	2·60
0·0125	0·01001	0·00249	0·00499	0·004	3·68
0·0100	0·00784	0·00216	0·00432	0·003	4·16

3—7.

Konstante K_1		Berechnung der Konstante K_3.			
7.	8.	9.	10.	11.	12.
$HgCl_2$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'^2}{HgCl_2} = K_1$	$Hg^{\cdot\cdot}$-Ion	Cl'-Ion	$HgCl^{\cdot}$-Ion	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'}{HgCl^{\cdot}} = K_3$

Tabelle 3.

chloridkonzentration.

7.	8.	9.	10.	11.	12.
0·004	0·17.10−14	0·014	2·05.10−8	0·009	3·2.10−8
0·008	0·22	0·013	3·27	0·015	2·8
0·012	0·29	0·014	4·23	0·024	2·5
0·017	0·30	0·013	5·10	0·033	2·0
0·021	0·36	0·011	6·22	0·042	1·6
0·031	0·47	0·007	8·73	0·062	1·0
0·041	0·49	0·003	10·10	0·082	0·4

Tabelle 4.

nitratkonzentration.

7.	8.	9.	10.	11.	12.
0·003	0·08.10−14	0·017	1·13.10−8	0·006	3·2.10−8
0·002	0·05	0·018	0·74	0·004	3·5
0·0015	0·04	0·019	0·55	0·003	3·4
0·0012	0·03	0·019	0·42	0·002	4·0
0·0010	0·02	0·019	0·35	0·002	3·3

Tabelle 5.

*wechselnder **Merkurinitratkonzentration.***

7.	8.	9.	10.	11.	12.
0·0012	0·05.10−14	0·009	0·80.10−8	0·002	3·6.10−8
0·0015		0·013	0·78	0·003	3·4
0·0018		0·019	0·76	0·004	3·6
0·0020		0·022	0·74	0·004	4·0
0·0026		0·028	0·71	0·005	4·0
0·0032	0·06	0·038	0·68	0·006	4·2

Tabelle 6.

(Chlorsilber in der Lösung gefällt).

7.	8.	9.	10.	11.	12.
0·003	0·20.10−14	0·006	2·93.10−8	0·006	3·0.10−8
0·004		0·009	2·44	0·007	3·1
0·004		0·013	2·14	0·008	3·5
0·005		0·016	1·83	0·010	3·0
0·005		0·020	1·79	0·010	3·5
0·006	0·12	0·023	1·65	0·012	3·7

Tabelle 7.

(durch Auflösung von Chlorsilber).

7.	8.	9.	10.	11.	12.
0·024	0·02.10−14	0·380	0·37.10−8	0·048	3·0.10−8
0·007		0·034	1·29	0·014	3·2
0·005		0·016	1·97	0·010	3·2
0·003		0·007	2·60	0·007	2·6
0·0025		0·003	3·68	0·005	3·0
0·002	0·26	0·002	4·16	0·004	2·2

Die Konzentration des Merkurinitrats (Kol. 2) ergiebt sich aus der ursprünglich vorhandenen Konzentration, minus der Konzentration des gebildeten Merkurichlorids nach der Formel:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2AgCl = HgCl_2 + 2Ag^{\cdot}.$$

Die Konzentration des Merkurichlorids (Kol. 3) in Tabellen 3—6, aus der zugesetzten Menge minus der Hälfte des ausgefallenen Chlorsilbers. In Tabelle 7 ist die Merkurichloridkonzentration einfach als die doppelte des gelösten Chlorsilbers berechnet.

Silbernitrat (Kol. 4) in Tabellen 3, 6 und 7 aus der Menge des gelösten Chlorsilbers. In Tabellen 4 und 5 aus der zugesetzten Menge minus der Menge des ausgefallenen Chlorsilbers.

Merkuriion (Kol. 5) aus der Konzentration des Merkurinitrats unter der Annahme, dass der Dissociationsgrad des letzteren bei verschiedenen Verdünnungen 0·4 beträgt.

Chlorion (Kol. 6) mittels des Löslichkeitsproduktes des Chlorsilbers bei 25°. Letzteres wurde zu $[1{\cdot}35 \,.\, 10^{-5}]^2$ angenommen.

Merkurichlorid (Kol. 7) aus Kol. 3 (die Zahlen auf drei Dezimalen abgekürzt für die Berechnung der Konstanten).

Merkuriion (Kol. 9) wurde unter der Annahme berechnet, dass alles Merkurichlorid mit Merkurinitrat zusammengetreten ist. $HgCl^{\cdot}$-Ion (Kol. 11) hat, unter derselben Annahme, die doppelte Konzentration des in Lösung vorhandenen Merkurichlorids.

Aus dem Vergleich der Kolumne 8 und 12 in Tabellen 3—7 geht hervor, dass keine von den beiden Konstanten vollständig konstant ist. In Tabelle 3 steigt K_1 mit zunehmender Konzentration des Merkurichlorids, während unter derselben Bedingung K_3 stark abnimmt. K_1 ist aber auch in den Tabellen 4—7 keineswegs konstant, während K_3 sehr gute Konstanz zeigt.

Aus dem Verhalten der beiden Konstanten ergiebt sich folgendes:

1. Falls wir Merkurinitrat in grossem Überschusse haben, ist Chlor fast nur in Form von $HgCl^{\cdot}$-Ion vorhanden. Die wirkliche Konzentration des freien Merkurichlorids beträgt also unter diesen Umständen nur einen sehr kleinen Bruchteil der ursprünglich vorhandenen. Ist dagegen die Konzentration des Merkurichlorids beträchtlich in Vergleich zu der des Merkurinitrats, so bleibt eine merkliche Menge des Merkurichlorids als solches in der Lösung. Gelingt es, auf irgend eine Weise die Konzentration desselben zu bestimmen, so kann man die Konstante:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'}{HgCl_2} = K_1,$$

entsprechend dem Gleichgewichte:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2Cl' \leftrightarrows HgCl_2,$$

berechnen.

Einen Umweg hierzu ergiebt uns die Beziehung:

$$\frac{K_1}{[K_2]^2} = K_4,$$

und ein Mittel zur Bestimmung von K_4 bieten uns die Verteilungsversuche, deren Ergebnisse später betrachtet werden sollen.

2. Der Betrag der Komplexbildung zwischen Chlorsilber und Merkurinitrat ist im Vergleich mit dem in 1. besprochenen Vorgang verschwindend klein, da weder ein Überschuss an Silberion, noch eine Änderung seiner Konzentration den Wert der Konstante K_3 beeinflusst. Auch dieser Schluss lässt sich durch Verteilungsversuche prüfen.

d. Das Gleichgewicht $Hg^{\cdot\cdot} + HgCl_2 \leftrightarrows 2HgCl^{\cdot}$.

I. Verteilungsversuche.

Als zweites Lösungsmittel für die Verteilungsbestimmungen wurde Toluol gewählt; erstens wegen seiner kleinen Löslichkeit in Wasser, und zweitens wegen des ziemlich günstigen Teilungsverhältnisses von $HgCl_2$ in den beiden Lösungsmitteln. Die Verteilung:

$$\text{Wasser} \leftarrow HgCl_2 \rightarrow \text{Toluol}$$

ist schon wiederholt gemessen worden.

Brown[1]) fand eine Konstante, die zwischen 12 und 16 liegt und eine deutliche Zunahme mit steigender Verdünnung zeigt. Hantzsch und Sebaldt[2]) geben einen einzigen Versuch an, der mit der entsprechenden Bestimmung von Brown gut übereinstimmt. Hantzsch und Vagt[3]) fanden dagegen eine Konstante zwischen 11·7 und 10 und erklärten die Zahlen von Brown als fehlerhaft. Da nun diese Konstante die Grundlage für die späteren Versuche bildet, habe ich zunächst ihren Wert nochmals bestimmt. Es geschah dies, erstens durch Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid und zweitens durch Bestimmung des Chlors, und zwar in beiden Phasen. Letztere Methode musste später benutzt werden und wurde deshalb gleich am Anfang durch Vergleich mit der genaueren Methode ausprobiert.

Die Versuchsanordnung war folgende: Eine gemessene Menge Merkurichloridlösung von bekanntem Gehalt wurde mit einer ebenfalls gemessenen Menge Toluol ausgeschüttelt. Das Gleichgewicht wurde in kurzer Zeit erreicht. Dann wurde von jeder Phase eine bestimmte

---

[1]) Journ. Phys. Chem. 1898, 51. [2]) Diese Zeitschr. **30,** 258 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **38,** 705 (1901).

Menge abpipettiert. Die Toluolphase wurde auf die 4—5fache Menge Wasser gegossen und bei 40—50° abgedampft. Quecksilberchlorid bildet mit Toluol Molekularverbindungen, welche sehr flüchtig sind, und welche unterhal 80° vollständig verdampfen[1]). Kontrollversuche zeigten aber, dass, falls man die Toluollösung über viel Wasser schichtet und bei niedriger Temperatur abdampft, kein messbarer Verlust an Merkurichlorid stattfindet.

Um die beiden Methoden zu vergleichen, wurde in dem einen Falle das Quecksilber in den beiden Lösungen, aus der wässerigen Phase und aus der Toluolphase, als Sulfid bestimmt. In dem anderen Falle wurden beide Lösungen mit metallischem Magnesium versetzt und ca. eine Stunde auf 40—50° auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abfiltrieren von dem gefällten Quecksilber und überschüssigem Magnesium wurde das Chlor im Filtrat nach Volhard bestimmt.

Tabelle 8.

Verteilung: Wasser ← $HgCl_2$ → Toluol.

c_1 Wasser	c_2 Toluol	% in Wasser	% in Toluol	$K = \frac{c_1}{c_2}$
0·18410	0·01590	92·05	7·95	11·6
0·09193	0·00807	91·93	8·07	11·4
0·04590	0·00410	91·80	8·20	11·1
0·02289	0·00211	91·55	8·45	10·8
0·01142	0·00108	91·35	8·65	10·5
0·00573	0·00057	90·90	9·10	10·0

Die in der obigen Tabelle berechneten Werte für $\frac{C_1}{C_2}$ stimmen mit den von Hantzsch und Vagt gefundenen auf das beste überein. Wie ersichtlich, zeigt die Konstante einen deutlichen Gang.

II. Die Verteilung:

$Hg(NO_3)_2$-Lösung ← $HgCl_2$ → Toluol.

Die analytische Bestimmung war hier ähnlich der zweiten Methode bei den vorausgehenden Versuchen. Das Chlor wurde, nach Fällung des Quecksilbers mittels Magnesium, ebenfalls nach Volhard bestimmt, nur muss man dafür sorgen, dass die durch Reduktion gebildete salpetrige Säure vollständig entfernt wird, bevor man zu der Titration übergeht. Da übrigens die Menge Merkurichlorid, die, bei einigermassen konzentrierten Merkurinitratlösungen, von dem Toluol aufgenommen wird, sehr klein ist, so waren zur Analyse grössere Mengen Toluol

[1]) Siehe McIntosh, Journ. Phys. Chem. **1**, 298.

nötig. Man muss, z. B. um eine gute Analyse zu bekommen, bei der Verteilung: Wasser ← $HgCl_2$ → Toluol 5–20 ccm der wässerigen und 10–50 ccm der Toluolphase benutzen. Für die Verteilung:

Merkurinitratlösung ← $HgCl_2$ → Toluol

sind dagegen bis zu 200—250 ccm der Toluolphase nötig, um eine angenähert richtige Analyse zu erhalten. Wo konzentrierte Merkurinitratlösung und kleine Konzentrationen des Merkurichlorids in Frage kommen, ist daher die Genauigkeit der $\frac{c_1}{c_2}$-Werte klein. Der Fehler bei den verdunsteten Merkurichloridlösungen beträgt 10—20 Einheiten des $\frac{c_1}{c_2}$-Wertes. Da aber gerade in diesem Gebiet einem Unterschiede von 20 Einheiten in der Verteilungskonstante ein Unterschied von nur ca. 1% in der Menge des gebundenen Merkurichlorids entspricht, so sind diese Bestimmungen für die Berechnung der Konstante K_4 trotzdem ganz brauchbar.

Tabelle 9 zeigt die Resultate dieser Versuchsreihe.

Tabelle 9.

Die Verteilung: Merkurinitratlösung ← $HgCl_2$ → Toluol.

1. $Hg(NO_3)_2$	2. $HgCl_2$	3. C_1 Wässerige Phase	4. C_2 Toluol-phase	5. $\frac{C_1}{C_2}$	6. $\frac{C_1}{C_2}$ für Verteilung Wasser ← $HgCl_2$ → Toluol	7. $HgCl_2$ geb. %	8. $HgCl_2$ frei %
0·025	0·050	0·0472	0·0028	16·5	11·0	34	66
0·050	0·050	0·0476	0·0024	19·5	11·0	45	55
0·100	0·050	0·0485	0·0015	31·0	10·8	66	34
0·250	0·050	0·0491	0·0009	55·0	10·5	80	20
0·500	0·050	0·0494	0·0005	85·0	10·0	88	12
0·050	0·025	0·02417	0·00083	29·0	10·4	64	36
0·100	0·025	0·02440	0·00060	40·5	10·1	75	25
0·250	0·025	0·02470	0·00030	83·0	10·0	88	12
0·500	0·025	0·02484	0·00016	155·0	10·0	93	7
0·025	0·010	0·00972	0·00028	34·0	10·0	70	30
0·050	0·010	0·00981	0·00019	52·0	10·0	80	20
0·100	0·010	0·00989	0·00011	87·0	10·0	88	12
0·050	0·005	0·00494	0·00006	83·0	9·8	88	12
0·100	0·005	0·00497	0·000025	200·0	9·8	95	5

Die vier ersten Kolumnen ergeben die analytischen Resultate. In Kolumne fünf sind die hieraus berechneten und in Kolumne sechs die entsprechenden, für Wasser ← $HgCl_2$ → Toluol angenommenen, Verteilungskonstanten.

Nun lässt sich aus diesen Zahlen die Konstante $\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgCl_2}{[HgCl^{\cdot}]^2} = K_4$ ohne weiteres berechnen. Kolumne fünf der folgenden Tabelle enthält die so berechneten Werte für K_4.

Tabelle 10.

1.	2.	3.	4.	5.
$HgCl_2$	$HgCl^{\cdot}$	$Hg(NO_3)_2$	$Hg^{\cdot\cdot}$-Ion	$K_4 = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgCl_2}{[Hg^{\cdot}Cl]^2}$
0·031	0·032	0·009	0·004	0·12
0·026	0·044	0·028	0·011	0·15
0·016	0·065	0·068	0·027	0·10
0·010	0·078	0·211	0·084	0·14
0·005	0·088	0·456	0·183	0·12
0·009	0·030	0·035	0·014	0·14
0·006	0·037	0·081	0·033	0·14
0·003	0·043	0·228	0·091	0·14
0·002	0·046	0·477	0·191	0·18
0·003	0·014	0·018	0·007	0·10
0·002	0·016	0·042	0·016	0·12
0·001	0·018	0·091	0·037	0·11
[0·0006]	0·009	0·046	0·018	0·13
[0·0003]	0·009	0·095	0·038	0·14
				Mittelwert 0·13

Die Zahlen in Kolumne eins und zwei sind aus Kolumne sieben und acht der vorhergehenden Tabelle berechnet worden. Der Wert für Merkurinitrat (Kolumne 3), aus der Gesamtkonzentration minus der Menge des gebundenen Merkurichlorids. Daraus, unter Annahme des berechneten Wertes für den Dissociationsgrad, 0·4, die Konzentration des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions (Kolumne 4).

Die Konstanz der nach K_4 berechneten Konstante ist sehr gut, und es scheint, dass die Verbindung $HgClNO_3$ entweder annähernd vollständig oder konstant dissociiert ist, oder dass der Dissociationsgrad unter den Versuchsbedingungen eine Konstante ist, und dass ferner das Verdünnungsgesetz innerhalb des untersuchten Gebietes Gültigkeit besitzt.

Ferner ist nach diesen Versuchen, die Existenz eines Kations von der Form $HgCl^{\cdot}$ sehr wahrscheinlich; ein Ergebnis, das auch durch Überführungsversuche, über die im folgenden berichtet wird, bestätigt wurde.

Will man nun die Ergebnisse aus den Verteilungsversuchen auf die Berechnung der Konstante $\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'^2}{HgCl_2}$ übertragen, so ist es ersicht-

lich, dass die Grenze der genauen Analyse schon erreicht ist, bevor die Zahlen mit denen der Löslichkeitsversuche direkt vergleichbar sind. Eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in 0·1-normaler Merkurinitratlösung hat eine Merkurichloridkonzentration von nur ca. 0·007 Mol pro Liter, liegt also schon ziemlich in dem Gebiete, wo genaue Messungen der Verteilung nicht mehr zu erreichen sind. Da ausserdem bei den meisten gemessenen Löslichkeiten ein noch kleinerer Wert der Merkurichloridkonzentration in Betracht kommt, war eine Extrapolation nötig. Dies geschah einfach durch die Annahme, dass die aus den Verteilungsversuchen berechnete Konstante K_4 auch ausserhalb der Grenze der direkten Bestimmungen konstant bleibt. Der Wert:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl_2}{(HgCl^{\cdot})^2} = K_4 = 0{\cdot}13$$

soll also als Grundlage weiterer Berechnung angenommen werden.

III. Die Löslichkeit von Merkurichlorid in Merkurinitratlösungen.

Einen Weg, die Richtigkeit der Schlüsse, die wir aus den Verteilungsversuchen gezogen haben, zu prüfen, bietet uns die Bestimmung der Löslichkeitszunahme von Merkurichlorid in Merkurinitratlösungen. Es müssen nämlich die aus den Löslichkeitsversuchen berechneten Werte der Komplexbildung mit den aus der Verteilung berechneten übereinstimmen.

Die Konzentration des Merkurichlorids in den von mir untersuchten Fällen, wo Chlorsilber in Merkurinitratlösung aufgelöst wurde, erreicht, wie oben erwähnt, kaum den Wert 0·01 Mol pro Liter, während die Konzentration einer gesättigten Lösung von Merkurichlorid in Merkurinitrat mindestens 0·26 Mol pro Liter beträgt. Eine sehr nahe Übereinstimmung der Ergebnisse aus zwei so weit auseinander liegenden Gebieten wäre nicht zu erwarten. Um mich aber zu überzeugen, dass die aus den Verteilungsversuchen gezogenen Schlüsse nicht in Widerspruch mit den Ergebnissen der Löslichkeit stehen, habe ich einige Bestimmungen dieser Löslichkeit ausgeführt.

Die Löslichkeit von Merkurichlorid in Wasser bei 25° beträgt, als Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen, 71·17 g pro Liter. Folgende sind die analytischen Resultate.

Löslichkeit $HgCl_2$ in Wasser bei 25°.

Von oben (vorher auf 60° erhitzt).

10 ccm =	0·6120 g HgS	
	0·6115 g „	= 71·17 g $HgCl_2$ pro Liter.
	0·6115 g „	

Von unten (vierzehn Tage geschüttelt).

10 ccm = 0·6130 g HgS
0·6110 g „
0·6115 g „
} = 71·17 g $HgCl_2$ pro Liter.

Mittelwert = 0·262 Mol/Liter.

Die Löslichkeit von Merkurichlorid in 0·1-normaler Merkurinitratlösung beträgt 105·0 g pro Liter. Daraus berechnen sich ca. 34 % des Merkurichlorids als gebunden. Berechnet man den Betrag der Komplexbildung aus einem entsprechenden Verteilungsversuche, so zeigt sich, dass hiernach ca. 37 % des Merkurichlorids gebunden sind. Die Übereinstimmung ist nicht so schlecht, wenn man die Thatsache berücksichtigt, dass Verteilungen in gesättigten Lösungen mit einem ziemlich grossen Fehler behaftet sein können.

IV. Komplexbildung zwischen Silberchlorid und Merkurinitrat.

Eine weitere Frage, die, bevor man zu der endgültigen Berechnung der Konstante $\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl^{2\prime}}{HgCl_2} = K_1$, übergeht, betrachtet werden muss, ist der Einfluss der Komplexbildung zwischen Chlorsilber und Merkurinitrat. Dass ein solcher Komplex vorhanden sein kann, ist von vornherein aus Analogie mit den gefundenen Komplexen bei Brom- und Jodsilber wahrscheinlich.

Wie aus dem Verhalten der Konstante K_3 in Tabellen 4 und 5 ersichtlich [siehe (2) S. 721], ist der Betrag der Komplexbildung zwischen Chlorsilber und Merkurinitrat in Vergleich mit dem zwischen Merkurichlorid und Merkuriion klein. Ein Vergleich der Verteilungskoëffizienten einer Lösung von Merkurichlorid in Merkurinitrat mit dem einer doppelt so starken Lösung von Chlorsilber in demselben Lösungsmittel wird auch zeigen, ob der Betrag an Komplexbildung zwischen Chlorsilber und Merkurinitrat einen beträchtlichen Wert besitzt. Dieser Versuch wurde ausgeführt, und zwar mit einer 0·007-normalen Lösung von Merkurichlorid in 0·1-normalem Merkurinitrat und einer 0·0139 [gesättigten] Lösung von Chlorsilber in demselben Lösungsmittel.

Die Verdünnung ist schon so gross, dass die Analyse mit einem ziemlich grossen Fehler behaftet ist, doch zeigen die Verteilungskoëffizienten in den beiden Fällen keinen merklichen Unterschied. Die Bestimmung der Verteilung in verdünnteren Lösungen wäre analytisch kaum ausführbar. Man wird also mit Sicherheit sagen können, dass der Betrag an gebundenem Chlor in den beiden Fällen angenähert denselben Wert besitzt. Bei der weiteren Berechnung sind infolgedessen

die Chlorsilberkomplexe ausser Acht gelassen, obwohl sie sicher in kleinen Mengen vorhanden sind.

In Tabellen 11—15 sind nun die Zahlen aus Tabellen 3—7, unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Verteilungsversuche, umgerechnet.

Tabellen 11—15.

$Hg^{\cdot\cdot}$-Ion	Cl'-Ion	$HgCl^{\cdot}$-Ion	$K_3 = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'}{HgCl^{\cdot}}$
	Tabelle 11.		
0·015	2·05.10−8	0·008	3·8.10−8
0·015	3·27	0·013	3·5
0·015	4·23	0·018	3·5
0·015	5·10	0·024	3·2
0·014	6·22	0·029	3·0
0·012	8·73	0·038	2·8
0·011	10·10	0·043	2·6
	Tabelle 12.		
0·018	1·13.10−8	0·005	4·0.10−8
0·018	0·74	0·004	3·3
0·019	0·55	0·003	3·4
0·019	0·42	0·002	4·0
0·019	0·35	0·002	3·3
	Tabelle 13.		
0·009	0·80.10−8	0·002	3·6.10−8
0·013	0·78	0·003	3·9
0·019	0·76	0·004	3·6
0·022	0·74	0·004	4·0
0·028	0·71	0·005	4·0
0·037	0·68	0·006	4·2
	Tabelle 14.		
0·006	2·93.10−8	0·005	3·5.10−8
0·009	2·44	0·006	3·7
0·013	2·14	0·007	4·0
0·016	1·83	0·008	3·6
0·020	1·79	0·009	3·9
0·024	1·65	0·011	3·6
	Tabelle 15.		
0·390	0·37.10−8	0·046	3·2.10−8
0·035	1·29	0·012	3·8
0·017	1·97	0·008	4·1
0·007	2·60	0·006	3·2
0·003	3·68	0·004	2·8
0·003	4·16	0·003	3·2
			$3{\cdot}5.10^{-8} = K_3 = \frac{K_1}{K_2}$

In Tabelle 11, worin die Konzentration des Merkurichlorids stark geändert wird, zeigt die Konstante kaum einen merklichen Gang (vergleiche Tabelle 3). In Tabellen 12—15 ist, wie schon erwähnt, Mer-

kurinitrat in so grossem Überschusse vorhanden, dass die Komplexbildung nahezu vollständig ist. Die Konstante K_3 behält ihren, in den Tabellen 4—7 schon berechneten Wert bei.

Der Wert der Konstanten $\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgCl_2}{(HgCl^{\cdot})^2} = 0.13$ ist das Mittel aus den Verteilungsversuchen.

Kombiniert man nun diese Konstanten, so lässt sich der Wert der Konstanten $\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl^{2\prime}}{HgCl_2} = K_1$ wie folgt berechnen:

$$\left[\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'}{[Hg^{\cdot}Cl]}\right]^2 \times \frac{[Hg^{\cdot}Cl]^2}{Hg^{\cdot\cdot} \times HgCl_2} = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl^{2\prime}}{HgCl_2}$$

oder in Zahlen:

$$\frac{3.5^2 \times 10^{-16}}{0.13} = 1.0 \times 10^{-14}.$$

Die Konstante $\frac{Hg^{\cdot}Cl \times Cl'}{HgCl_2} = \frac{K_1}{K_3} = 2.8 \times 10^{-7}$.

In Tabelle 16 sind die Werte der verschiedenen Konstanten des Merkurichlorids zusammengestellt.

Tabelle 16.

K_1	K_2	K_3
$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl^{2\prime}}{HgCl_2}$	$\frac{Hg^{\cdot}Cl \times Cl'}{HgCl_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times Cl'}{Hg^{\cdot}Cl}$
$1.0 . 10^{-14}$	$2.8 . 10^{-7}$	$3.5 . 10^{-8}$

5. Überführungsversuche.

Um die aus den Gleichgewichtserscheinungen gezogenen Schlüsse über die Bildung komplexer Ionen zu prüfen, wurde eine Reihe Überführungsversuche angestellt. Diese Versuche waren notwendigerweise rein qualitativ, da die Lösungen stets stark sauer bleiben mussten, und infolgedessen das $H^{\cdot}$-Ion den Hauptanteil an der Stromleitung hatte. Dadurch wäre jedenfalls die Ausführung eines quantitativen Überführungsversuches sehr schwierig geworden.

Es wurden folgende Lösungen untersucht:

1. Chlorsilber in Merkurinitratlösung
2. Bromsilber „ „
3. Jodsilber „ „
4. Merkurichlorid in „

5. Merkuribromid in Merkurinitratlösung
6. Merkurijodid „ „ .

und zwar zunächst in Agarlösung.

Fig. 2 zeigt die Versuchsanordnung[1]).

In allen Fällen war die Wanderung des Halogens zur Kathode unverkennbar. Die Silbernitratschicht wurde weiss oder gelb getrübt.

Die eben erwähnte Methode mit Agar ist aber nicht ganz einwandfrei, da besondere Versuche zeigten, dass bei diesen Lösungen Kataphorese sehr stark eintritt[2]), wodurch unter Umständen die scheinbare Wanderungsrichtung sich umkehren kann. Infolgedessen wurden die Versuche möglichst einfach ausgeführt und zwar in einem Gefäss von folgender Form, Fig. 3.

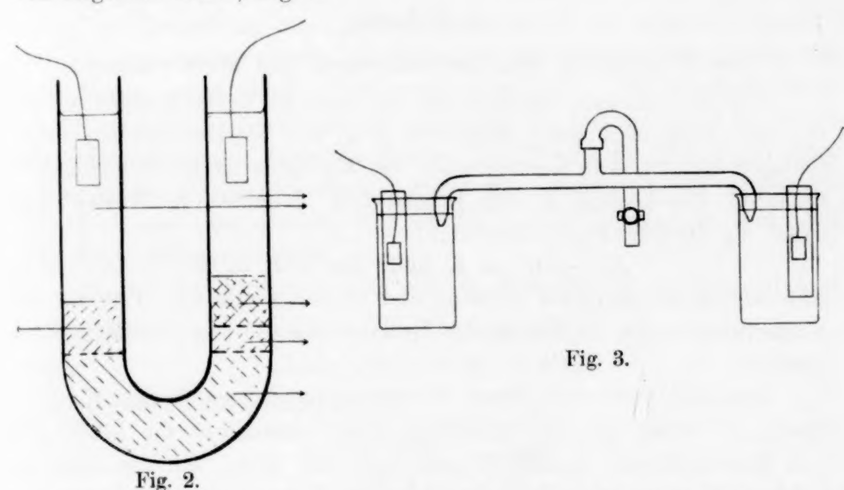


Fig. 2.

Fig. 3.

Die Methode der Analyse war folgende: Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Heber fortgenommen und die Elektroden von der anhaftenden festen Substanz befreit und abgespült. Sodann wurde die Gesamtmenge des Halogens in diesem Niederschlage und der Kathoden-, resp. Anodenflüssigkeit bestimmt.

Das Quecksilber wurde nämlich durch Magnesium gefällt, und im Filtrat das Halogen nach Volhard bestimmt.

Es ergab sich stets eine Zunahme der Halogenkonzentration an der Kathode. Diese war bei Chlorsilber sehr klein und nahm in der Reihenfolge: $AgCl$, $HgCl_2$, $AgBr$, $HgBr_2$, AgJ, HgJ_2 zu.

[1]) Siehe auch Noyes und Blanchard, Diese Zeitschr. **36**, 1 (1901).

[2]) Siehe auch Hittorf, Diese Zeitschr. **39**, 612 (1901) und Abegg und Gaus Diese Zeitschr. **40**, 737 (1902).

Die Existenz halogenhaltiger Kationen in diesen Lösungen ist also mit Sicherheit bewiesen [1]). Wie aus den Löslichkeits- und Verteilungsversuchen schon ersichtlich, ist die wahrscheinlichste Zusammensetzung dieses Kations $HgCl^{\cdot}$.

Bei den Silberhalogenkomplexen musste eine etwas kompliziertere Form angenommen werden, etwa nach der Gleichung:

$$2\,AgX.Hg(NO_3)_2 \rightleftarrows \begin{matrix} Ag^{\cdot}X \\ Ag \\ Hg^{\cdot}X \end{matrix} + 2\,NO_3'.$$

Letzteres könnte auch als ein Doppelsalz des Ag_2XNO_3 mit $HgXNO_3$ betrachtet werden.

6. Anhang.

Die Dissociation von Merkuribromid und Merkurijodid.

Um die Dissociationskonstanten der anderen Merkurihaloide zu berechnen, wird man einen ähnlichen Weg wie bei Merkurichlorid einschlagen können. Die Konzentration des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions ist schon angenähert bekannt. Die Löslichkeit von Brom-, resp. Jodsilber in Wasser, und daher die Gleichgewichtskonstanten:

$$Ag^{\cdot} \times Br' = K \text{ und: } Ag^{\cdot} \times J' = K$$

sind wiederholt gemessen worden, und es bleibt nur der Wert für die Konzentration des ungebundenen Merkuribromids, resp. -jodids zu bestimmen.

Versucht man aber durch Verteilungsmessungen diesen Wert zu finden, so stösst man auf Schwierigkeiten. Erstens ist die Löslichkeit von Merkuribromid in Wasser und in Toluol klein, die des Merkurijodids noch geringer, so dass die analytische Untersuchung der einzelnen Phasen nur wenig genaue Resultate verspricht. Zweitens ist die freigebliebene Menge des Haloids noch viel keiner wie beim Chlorid, wie aus der enorm grösseren Zunahme der Löslichkeit in Merkurinitratlösung leicht ersichtlich. Infolgedessen habe ich nur einige halb-quantitative Versuche über diese Verteilung gemacht.

Der Verteilungskoëffizient für:

$$\text{Wasser} \leftarrow HgBr_2 \rightarrow \text{Toluol}$$

ergiebt sich aus den gefundenen Zahlen:

$$\frac{C_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Toluol}}} = \frac{12{\cdot}3}{12{\cdot}6}$$

zu beinahe 1.

---

[1]) Siehe auch Hellwig, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 157.

Für die Verteilung:

$$0{\cdot}1\,Hg(NO_3)_2 \leftarrow HgBr_2 \rightarrow \text{Toluol}$$

habe ich einen Verteilungskoëffizienten von ca. 13·5 gefunden, so dass 90 % des Merkuribromids als Komplex vorhanden sein müssen. Dieser Wert ist etwas grösser als der aus der Löslichkeit des Merkuribromids in Merkurinitratlösung berechnete Wert.

Die Löslichkeit von Merkuribromid in Wasser beträgt nämlich ca. 4 g pro Liter.

In 0·1-norm. Merkurinitratlösung ist die Löslichkeit ca. 20 g pro Liter, entsprechend einer ca. 80 %igen Bindung des Merkuribromids.

Beim Merkurijodid sind Messungen der Verteilung kaum noch ausführbar.

Ein Versuch mit einer grossen Toluolmenge und normaler Merkurinitratlösung ergab, dass die Konzentration des Merkurijodids in Merkurinitratlösung einen kaum messbaren Wert hat. Die Löslichkeitsversuche bestätigen diesen Schluss. Merkurijodid löst sich, wie ich durch Löslichkeitsversuche fand, in Wasser bei 25° zu ca. 0·06 g pro Liter. In normaler Merkurinitratlösung steigt die Löslichkeit auf 48·0 g pro Liter, woraus sich ergiebt, dass ca. 99 % des Halogens in Form von $Hg^{\cdot}X$-Ion vorhanden sind.

$AgBr$ und AgJ lösen sich also in Merkurinitrat vorwiegend nach dem Schema: $AgBr + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + HgBr^{\cdot}$,

resp.: $AgJ + Hg^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + HgJ^{\cdot}$,

entsprechend dem Gleichgewichte:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X'}{Hg^{\cdot}X} = K_{III},$$

welches man mittels der Beziehung:

$$X' = \frac{K_V}{Ag^{\cdot}}$$

berechnen kann. Hier bedeutet K_V das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Silberhaloids.

Da, wie oben gezeigt, das an Quecksilber gebundene Halogen nahezu vollständig als $HgX^{\cdot}$-Ion vorhanden ist, so kann man aus den Löslichkeitsversuchen (Tabelle 2) obige Konstante K_I für $HgBr^{\cdot}$ und $HgJ^{\cdot}$ berechnen, aber nur unter der Annahme, dass alles gelöstes Halogen an Quecksilber gebunden ist.

Die Silberhaloidkomplexe müssten dann untersucht werden, bevor irgend welche Schlüsse zu ziehen wären, da sie hier ohne Zweifel von bedeutendem Einflusse sind. Ein direkter Vergleich mittels Verteilungs-

versuche in Wasser und Toluol wäre wegen der analytischen Schwierigkeiten unmöglich, wohl aber vielleicht unter Gebrauch eines anderen Lösungsmittels anstatt Toluol.

Aus Löslichkeitsversuchen wäre es möglich, die Konzentration des freien Merkuribromids, resp. -jodids in Merkurinitratlösungen von verschiedener Konzentration wenigstens angenähert zu bestimmen, doch wäre die Konstante:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgX_2}{(Hg^{\cdot}X)^2} = K_{IV}$$

wegen der sehr grossen experimentellen Schwierigkeiten mit einem grossen Fehler behaftet.

Mittels Tabelle 2 lässt sich die Konstante K_I berechnen, wie in Tabelle 17 ersichtlich.

Tabelle 17.

1.	2.	3.	4.
$Hg^{\cdot\cdot}$-Ion	Br'-Ion	$HgBr^{\cdot}$-Ion	$K_{III\,HgBr_2}$
0·4	3·0 . 10^{-11}	0·037	0·4 . 10^{-9}
0·04	1·1 . 10^{-10}	0·009	0·5
0·02	1·4	0·007	0·4
0·01	2·0	0·005	0·4
0·005	3·3	0·003	0·4
0·004	3·3	0·003	0·4

Tabelle 18.

1.	2.	3.	4.
$Hg^{\cdot\cdot}$-Ion	J'-Ion	$HgJ^{\cdot}$-Ion	$K_{III\,HgJ_2}$
[0·4	1·0 . 10^{-15}	0·11	0·4 . 10^{-14}]
0·04	0·8 . 10^{-14}	0·012	0·3 . 10^{-13}
0·02	1·4	0·007	0·4 . 10^{-13}
0·01	2·0	0·005	0·4
0·005	3·0	0·003	0·4
0·004	3·3	0·003	0·5

Die angenäherte Berechnung der Konstante:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X^2}{HgX_2} = K_I$$

gestaltet sich nun mittels der Ergebnisse der Löslichkeitsversuche folgendermassen:

$$\left[\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X'}{HgX^{\cdot}}\right]^2 \times \frac{[HgX^{\cdot}]^2}{Hg^{\cdot\cdot} \times HgX_2} = \frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X^{2'}}{HgX_2}.$$

Das erste Glied ist die Konstante aus den Tabellen 17 und 18.

In 0·1-norm. Merkurinitratlösung haben wir folgende Zahlen:

Konzentration des Merkuribromids (95% gebunden) = ca. 0·0002
Konzentration des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions = ca. 0·04
Konzentration des $HgBr^{\cdot}$-Ions = ca. 0·01

$$\text{daraus:}\ \frac{(Hg^{\cdot}Br)^2}{Hg^{\cdot\cdot} \times HgBr_2} = \frac{0.0001}{0.000008} = 12$$

und:

$$0.16 \cdot 10^{-18} \times 12 = 2 \cdot 10^{-18} = K_{HgBr_2}.$$

Auf ähnliche Weise berechnet, bekommt man für K_{HgJ_2} den Wert $1 \cdot 10^{-25}$.

7. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Merkurinitratlösungen von verschiedenen Konzentrationen gemessen.

2. Es wurde das Verteilungsverhältnis von Merkurichlorid (-bromid und -jodid) zwischen Wasser und Toluol, und Merkurinitratlösungen und Toluol bestimmt.

3. Die Konstante $\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgCl_2}{[HgCl]^2} = K$ wurde aus der Verteilung berechnet und ein mit den Ergebnissen der Löslichkeitsversuche übereinstimmender Wert gefunden.

4. Auf Grund obiger Versuche liess sich mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass in diesen Lösungen Kationen von der Form $HgX^{\cdot}$ existieren.

5. Die Existenz eines derartigen Kations wurde durch Überführungsversuche nachgewiesen.

6. Mit Hilfe der aus Löslichkeits- und Verteilungsversuchen gefundenen Zahlen wurden für 25° folgende Konstanten berechnet:

	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X'}{Hg^{\cdot}X}$	$\frac{Hg^{\cdot}X \times X'}{HgX_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times X^{2\prime}}{HgX_2}$	$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \times HgX_2}{(Hg^{\cdot}X)^2}$
$X = Cl$	$0.35 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-14}$	0·13
$X = Br$	$0.4 \cdot 10^{-9}$	$[5.0 \cdot 10^{-9}]$	$[2.0 \cdot 10^{-18}]$	[0.08]
$X = J$	$0.4 \cdot 10^{-13}$	$[2.5 \cdot 10^{-12}]$	$[1.0 \cdot 10^{-25}]$	[0·016]

7. Das Massenwirkungsgesetz ist in dem untersuchten Gebiete gültig.

8. Es wurden die Verbindungen:

$$HgBr_2 Hg(NO_3)_2 \text{ und } 2\,AgBrHg(NO_3)_2$$

zum erstenmal isoliert. Die Ionen dieser Verbindungen sind wahrscheinlich: $Hg^{\cdot}Br$ und NO_3',

resp.: $\begin{matrix} Ag_2^{\cdot}Br \\ Hg^{\cdot}Br \end{matrix}$ und NO_3'.

9. Die Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Wasser beträgt bei 25°: 71·17 g pro Liter = 0·262 Mol pro Liter.

Ich ergreife an dieser Stelle mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für sein mir entgegengebrachtes Wohlwollen und seine mir stets freundlich erteilten Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen. Ferner bin ich dem Subdirektor unseres Instituts, Herrn Dr. Luther, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physik.-chem. Institut der Universität.

Über die Umwandlung des Trimethylens in Propylen.

Von

S. Tanatar.

Im Jahre 1896 habe ich diese Umwandlung zuerst beobachtet[1]), seitdem ist sie von Berthelot[2]) und Ipatieff[3]) bestätigt, so dass die Umwandlung des Trimethylens in Propylen bei ungefähr 600° als eine feststehende Thatsache betrachtet werden kann. Es ist schwer, diese Thatsache mit Strukturvorstellungen ohne Zwang in Einklang zu bringen, denn man muss annehmen, dass in der cyklischen Molekel des Trimethylens eine tiefgreifende Umlagerung der Atome stattfindet, deren Resultat die Bildung des isomeren Gases $-CH_2=CH-CH_3-$ ist. Nur der Umstand ist tröstlich, dass diese Umwandlung bei ziemlich hoher Temperatur vor sich geht. Man kann nämlich sagen, dass die hohe Temperatur die Molekel erschüttert und fast zum Zerfall lockert, so dass ein teilweiser Zerfall der Molekel von Trimethylen und Neubildung einer anderen stattfindet Andererseits kann man aber annehmen, dass die Wirkung der Temperatursteigerung nur in der Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit besteht. Folglich muss dann die Umwandlung des Trimethylens in Propylen auch bei Temperaturen erfolgen, die weit unter der Grenze liegen, wo man den Beginn der lockernden Wirkung der Temperatur annehmen kann. Es war also von Interesse zu prüfen, ob die Umwandlung des Trimethylens in Propylen auch bei Temperaturen bis 100° erfolgt. Berthelot[2]) giebt an, dass Trimethylen nach mehrjährigem Aufbewahren in zugeschmolzen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkliche Mengen Propylen enthielt. Die Umwandlung geht also äusserst langsam, und wenn man dieselbe konstatieren will, muss man Mittel anwenden, die ebenso wie Temperatur, die Reaktionsgeschwindigkeit vergrössern. Ich habe zwei Mittel versucht: die Einwirkung des Lichtes und Katalyse.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29,** 1297 (1896); **32,** 702. 1965 (1899).

[2]) Ann. Chim. Phys (7) **20**.

[3]) Journ. der russ. physik.-chem Ges. 1902, Heft 3.

Bei folgenden Versuchen ist das aus Trimethylenbromid dargestellte Trimethylen nach Angaben von Menschutkin und Wolkow[1]) mittels Chamäleon und Brom gereinigt, bis es auf Chamäleon gar nicht mehr einwirkte.

120 ccm feuchtes Trimethylen waren am 27. Mai 1901 eingeschmolzen und auf dem Fenster des Arbeitszimmers den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die Belichtung dauerte mindestens vier Stunden täglich. Nach 130 Tagen untersuchte ich das Gas auf den Gehalt an Propylen nach der von Berthelot ausgearbeiteten Methode[2]). Je 50 ccm des Gases (über Wasser) zeigten nach der Behandlung mit Brom und dann mit Kaliumhydroxyd eine Volumverminderung von nur 2·5 ccm, was von der Löslichkeit des Gases im Wasser und der geringen Einwirkung des Broms auf Trimethylen herrühren kann[3]).

Noch zwei Versuche dieser Art, wobei eine Portion Trimethylen fünf Monate auf dem Fenster gestanden ist, endeten mit ähnlichen Resultaten. Das Licht kann also die Umwandlung des Trimethylens in Propylen nicht bewirken oder diese Umwandlung merklich beschleunigen. Ich prüfte dann, ob sich nicht umgekehrt Propylen am Lichte nicht in Trimethylen umwandelt. Die Resultate fielen ebenfalls negativ aus.

Platinschwarz katalysiert hingegen die Umwandlung des Trimethylens in Propylen erheblich. Bei 100° verwandeln sich in 120 Stunden 40 bis 45% des Gases in Propylen.

Propylenfreies, lufthaltiges, feuchtes Trimethylen war in sechs Röhren zugeschmolzen, von denen drei 0·2—0·3 g Platin enthielten. Diese Röhren wurden in einem gewöhnlich dazu dienenden Apparate 120 Stunden bis zur Kochtemperatur des Wassers erwärmt und dann der Inhalt der Röhren nach Berthelots Methode untersucht.

v . Gas	v nach Br_2 und KOH	v nach H_2SO_4 = Luft	% Propylen
Mit Platin:			
66 ccm	49 ccm	25 ccm	41·46
59	41	19	45·0
51	36	18	45·45
Ohne Platin[4]):			
47	43	21·5	15·7
49	44	21	17·85

Den wirklichen Gehalt an Propylen schätze ich um 5—6% geringer wegen der Fehlerquellen der Methode. Je nach der Art zu ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3067 (1898).

[2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit. [4]) Die dritte Röhre war wahrscheinlich schlecht zugeschmolzen, sie enthielt 70% Luft.

fahren, zeigt die Methode auch in reinem (zur Arbeit genommenem) Trimethylen 4—6 % Propylen.

Es ist also klar, dass die Umwandlung des Trimethylens in Propylen bei 100° mit geringer Geschwindigkeit stattfindet. Platin katalysiert diese Reaktion erheblich. Man thut also Unrecht, wenn man diese Umwandlung einer besonderen Wirkung der hohen Temperatur zuschreibt. Theoretisch kann man sagen, dass diese Umwandlung bei jeder Temperatur mit entsprechender Geschwindigkeit erfolgt. Folgende Versuche hatten das Ziel, zu prüfen, ob diese Umwandlung in Gegenwart von Platin auch bei gewöhnlicher Temperatur merkbar ist. Zwei weite Glasröhren von ungefähr 300 ccm Inhalt waren nach Einbringen von Platin mit feuchtem Trimethylen gefüllt, zugeschmolzen und fünf Monate aufbewahrt. Die Analyse zeigte:

Gas aus der ersten Röhre:

v. Gas	*v* nach Br_2 und $NaOH$	*v* nach H_2SO_4	% Propylen
79	67	17	19·35
78	67	17	18·03
47	40	12	20·0

Gas aus der zweiten Röhre:

310	240	77	30·04

Trimethylen befand sich in beiden Röhren scheinbar bei gleichen Bedingungen. Doch waren, wie es scheint, unbekannte Umstände für die Umwandlung des Gases in Propylen in der zweiten Röhre günstiger als in der ersten. Auch in diesem Falle muss man den wirklichen Gehalt an Propylen um 6 % geringer annehmen. Diese Untersuchung ist nicht abgeschlossen, und werden die Versuche mit luftfreiem Trimethylen wiederholt.

Vor zehn Jahren habe ich die Meinung ausgesprochen[1]), dass in einigen Fällen die Ursache der Isomerie in verschiedenem Energiegehalte der Isomeren bestehen kann. Ich habe vorgeschlagen, neben Struktur- und Raumisomerie noch dynamische Isomerie zu unterscheiden. Nach thermochemischer Untersuchung des Trimethylens und Propylens hat Berthelot[2]) diese Kohlenwasserstoffe als dynamische Isomere bezeichnet, obgleich in diesem Falle die Strukturvorstellungen hinreichen, um die Möglichkeit dieser zweier Isomeren ganz gut zu erklären. Es ist die Frage naheliegend, ob nicht im Grunde genommen jede Isomerie überhaupt eine dynamische ist? Auf diese Frage zurück-

[1]) Lieb. Ann. **273**, 55 (1892). [2]) Compt. rend. **118**, 1123 (1894).

kehrend[1]), erlaube ich mir, hier meine Vorstellung über das Zustandekommen dynamisch isomerer Atomkomplexe zu skizzieren: die Atome der einfachen Körper haben eine rotierende Bewegung. Die lebendige Kraft dieser rotierenden Bewegung ist für Atome verschiedener Stoffe verschieden, sie charakterisiert eben die Atome. Vielleicht giebt es Beziehungen zwischen dieser kinetischen Energie der Atome und den Atomgewichten, Beziehungen, die hervorrufen, dass manche Eigenschaften der Elemente als Funktionen des Atomgewichts erscheinen. Vielleicht steht diese kinetische Energie der rotierenden Bewegung der Atome in einem Verhältnis zur Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Molekel, das heisst, dass beide Arten der Bewegung von der Temperatur abhängig sind[2]). Bei der chemischen Verbindung zweier Atome erfolgt eine Veränderung und Akkommodation[3]) der rotierenden Bewegungen der Atome nach vorläufig unbekannten Gesetzen, meistens unter Verminderung der Summe der Energie der rotierenden Bewegungen beider Atome. Es ist nun möglich, dass diese Akkommodation nicht auf eine einzige Weise erfolgen kann. Kann sie auf zweierlei Weise geschehen, so können zwei isomere Verbindungen entstehen, deren innere Energie verschieden ist. Ein Beispiel so einfacher binär zusammengesetzter isomerer Verbindungen haben wir nicht[4]). Es ist aber wahrscheinlich, dass, je komplizierter zusammengesetzt die Molekel ist, um auf so mannigfachere Weise die Akkommodation der rotierenden Bewegungen der Atome aneinander erfolgen kann.

Herr Ostwald wird sagen: wieder eine (vorläufig vage und unfruchtbare) mechanische Vorstellung! Ich glaube aber, dass die Strukturvorstellungen, mit Raumverhältnissen, Drehen der Atome, sterischen Hinderungen, Spannungen und so weiter, nicht minder mechanisch sind. Ich zweifle daran, dass wir Menschen je über mechanische Vorstellungen hinauskommen werden.

---

[1]) Vergl. Anm., loc. cit.

[2]) Die spezifische Wärme der einatomigen Gase (*Hg* und anderer) im Zusammenhange mit der Gleichung von Clausius $\left[\frac{K}{H} + {}^3/_2\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right)\right]$ spricht noch nicht absolut dafür, dass die kinetische Energie der Atome von der Temperatur unabhängig ist.

[3]) Ich kann keinen bestimmten Ausdruck gebrauchen.

[4]) Zweiatomige elementare Gase könnten auch in verschiedenen allotropen Zuständen existieren. Giebt es ausser Ozon keine Modifikation von Sauerstoff?

Odessa, Chemisches Laboratorium der Neuruss. Universität.

$\frac{\text{24. Mai}}{\text{6. Juni}}$ 1902.

Über die Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen.

Von

Paul Rohland

In einer Abhandlung über „Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen" haben A. A. Noyes und G. V. Sammet[1]) in Bezug auf die hydrolytischen Reaktionen durch Säuren über die Ursache der Wirkung der Wasserstoffionen folgende Hypothese aufgestellt:

Dieselbe besteht in der Annahme, dass diese Ionen hydratisiert werden, und dass das von ihnen gebundene Wasser reaktionsfähiger als gewöhnliches Wasser ist, oder, anders ausgedrückt, dass das Wasserstoffion als Wasserüberträger wirkt.

A. A. Noyes und G. V. Sammet fügen hinzu, die Annahme sei durchaus zulässig, dass thatsächlich nur die Überträgerwirkung eine der reinsten Arten von katalytischer Wirkung sein kann, obwohl weder zu dieser, noch irgend einer anderen Hypothese eine experimentelle Grundlage jetzt gegeben werden könnte.

Hierzu möchte ich mir zu bemerken gestatten, dass ich bereits vor einiger Zeit in einer Abhandlung über „die molekularen und Ionenreaktionen des Wassers"[2]) derselben Vermutung Ausdruck gegeben habe.

In Bezug auf die Umwandlung des Formamids in Ameisensäure und Ammoniumhydroxyd, ein Vorgang, dessen Reaktionsgeschwindigkeit durch Säuren wie durch Basen, und zwar wahrscheinlich proportional der Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen beschleunigt wird, heisst es da wörtlich:

Vielleicht dürfte die Ursache dieser Reaktionsbeschleunigung darin zu suchen sein, dass aus dem Hydroxylion des Wassers und dem Wasserstoffion der Säure oder dem Wasserstoffion des Wassers und dem

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 22 (1902). [2]) Chemiker-Zeitung **25,** 91 (1901).

Hydroxylion der Basis nicht dissociiertes, aber sehr reaktionsfähiges Wasser, da es sich im statu nascendi befindet, gebildet wird. Nach dem Gleichgewichtsgesetz von der Konstanz des Produktes der Wasserstoff- und Hydroxylionen des Wassers tritt eine Konzentrationsänderung derselben nicht ein, da der Verbrauch aus dem nicht dissociierten Wasser stets von neuem ergänzt wird. Diese Auffassung würde damit in Einklang stehen, dass die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen erfolgt; denn je grösser die Konzentration der Wasserstoff- oder Hydroxylionen der verwendeten Säure oder Basis ist, um so stärker wird der Verbrauch dieser Ionen des Wassers sein. Für diese Reaktion würde also im sekundären Stadium derselben das Wasser in der Molekularform in Betracht kommen.

Weiterhin wurde darauf hingewiesen, dass auch auf andere hydrolytische Reaktionen durch Säuren, wie die Inversion des Rohrzuckers, die Umwandlung der Stärke in Dextrin, die Inversion des Salicins in Dextrose und Saligenin, diese Hypothese passt, und diese Vorgänge daher zu der Gattung der organischen Hydratationsreaktionen zu zählen sind, da auf sie die von mir näher gekennzeichneten Merkmale[1]), wie grosser Einfluss der Temperatur auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit, grosse Empfindlichkeit derselben gegen positive und negative Katalysatoren, zutreffen.

Allerdings sind negative Katalysatoren für diese organischen Hydratationsreaktionen noch nicht bekannt geworden, während die Reaktionsgeschwindigkeit anorganischer Vorgänge dieser Art, beispielsweise die des Hemihydrates des Calciumsulfates, ferner eines technischen Produktes, des Portlandcementes durch mehrere negative Katalysatoren verzögert werden kann[2]).

Hierbei muss als Ursache der Beschleunigung der Hydratationsgeschwindigkeit die Vergrösserung der Lösungstension des festen, sich hydratisierenden Stoffes durch die positiven Katalysatoren vermutlich auch komplexe Ionenbildung, der Verzögerung eine Löslichkeitsverminderung[3]) durch die negativen Katalysatoren angesehen werden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2832. [2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 4 (1902).

Bemerkung über das Gesetz der geraden Mittellinie.

von

A. Batschinski.

§ 1. Man pflegt die sogenannte Regel der geraden Mittellinie als empirische zu bezeichnen [1]). Es scheint nicht bemerkt zu sein, dass die Zustandsgleichung van der Waals schon im stande ist, eine Auskunft über die genannte Regel zu geben.

Schreiben wir die van der Waalssche Zustandsgleichung in der Form:

$$(p + aD^2)\left(\frac{1}{D} - b\right) = RT,$$

wo D die Dichte bedeutet, so werden die Wurzeln dieser Gleichung durch die Beziehungen:

$$D_1 + D_2 + D_3 = \frac{1}{b},$$

$$D_1 D_2 D_3 = \frac{p}{ab}$$

miteinander verknüpft. Hierin wollen wir unter D_1, resp. D_3 die Flüssigkeits- und Dampfdichte verstehen. Somit wird p die Dampftension bezeichnen. Aus beiden letzten Gleichungen ergiebt sich:

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - \frac{p}{ab D_1 D_3},$$

oder:

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - p\frac{Vv}{ba}, \tag{α}$$

worin V, resp. v das Gas- und Flüssigkeitsvolum bezeichnet.

Differentiieren wir die van der Waalssche Gleichung [2]):

$$p(V - v) = RT \ln \frac{V-b}{v-b} + \frac{a}{V} - \frac{a}{v},$$

so ergiebt sich:

$$p = T\frac{dp}{dT} - \frac{a}{Vv},$$

---

[1]) Siehe z. B. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie III, 18.

[2]) Kontinuität (2. Aufl.) 1899, 137.

woraus:

$$p\frac{Vv}{a} = \frac{1}{\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1}.$$

Somit wird die Formel (α):

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - \frac{1}{b}\,\frac{1}{\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} - 1}. \qquad (\beta)$$

Andererseits kennen wir den Dupréschen Ausdruck für die Dampftension[1]):

$$\ln p = k - m \ln T - \frac{n}{T},$$

dessen Differentiation ergiebt:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = -m + \frac{n}{T}.$$

Setzen wir dies in (β) ein, so bekommen wir:

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - \frac{1}{b}\,\frac{1}{-(m+1) + \frac{n}{T}}. \qquad (\gamma)$$

Ist T nicht zu hoch (sonst verliert die Dupréshe Formel ihre Gültigkeit), so können wir $-(m+1)$ gegen $\frac{n}{T}$ vernachlässigen und bekommen:

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - \frac{T}{bn}\,{}^{2)}.$$

Indem wir diese Gleichung mit dem kritischen Volum v_k multiplizieren, erhalten wir die Formel:

$$\frac{v_k}{V} + \frac{v_k}{v} = 3 - 3\frac{T}{n}. \qquad (\delta)$$

Hierin ist:

$$n = \frac{\lambda_0}{R},$$

wo λ_0 die molekulare Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, R die Gaskonstante ist. Also muss n der kritischen Temperatur T_k proportional sein (s. van der Waals Kontinuität S. 147), und die Beziehung (δ) wird nur durch die Grösse der Koëffizienten von der reduzierten Form des Cailletet-Mathiasschen Gesetzes:

$$\frac{v_k}{V} + \frac{v_k}{v} = 4 - 2\frac{T}{T_k}$$

---

[1]) Siehe z. B. Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) 1900, 65.

[2]) Es ist ersichtlich, dass die ganze Überlegung nur für die nicht associierten Körper gilt. In entgegengesetztem Falle müsste man auch a und R als veränderliche annehmen (vergl. A. Batschinski, Diese Zeitschr. **40**, 629. 1902).

verschieden. Dieser Unterschied findet befriedigende Erklärung in der Unvollkommenheit der van der Waalsschen Gleichung selbst.

Es muss bemerkt werden, dass nach der Meinung S. Youngs[1]) das Gesetz der geraden Mittellinie keine absolute Richtigkeit besitzt, und zwar stellt Young die genauere Beziehung auf:

$$D_1 + D_3 = \lambda + \mu T + \nu T^2,$$

was wenigstens qualitativ der obigen Formel (γ) mehr entspricht.

§ 2. Man kann auch mehr direkt auf Grund der Theorie van der Waals auf die annähernde Gültigkeit des in Rede stehenden Gesetzes schliessen. Folgende Tabelle enthält eine Reihe der aus den van der Waalsschen[2]) Gleichungen:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m,$$

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n_1 n_3}\right)(n_3 - n_1)\ {}^8/_3\, m \ln \frac{3n_3 - 1}{3n_1 - 1}$$

berechneten zusammenhängenden Werte von $m = \frac{T}{T_k}$, $n_1 = \frac{v}{v_k}$, $n_3 = \frac{V}{v_k}$, nebst entsprechenden Werten von $\delta = \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_3}$ und $-\frac{\Delta\delta}{\Delta m}$.

m	n_1	n_3	δ	$-\frac{\Delta\delta}{\Delta m}$
1	1	1	2	0·833
0·89894	0·6021	2·3625	2·0842	0·891
0·80247	0·5190	4·1103	2·1702	0·960
0·69682	0·4659	7·9828	2·2716	1·036
0·58213	0·4275	19·585	2·3904	1·098
0·48222	0·4028	57·30	2·5001	1·128
0·40712	0·3877	178·8	2·5848	1·119
0·30723	0·3709	1974	2·6966	0·988
0	$^1/_3$	∞	3	

Zeichnet man die so berechneten Zahlen in ein Koordinatensystem ein, m als Abscissen und δ als Ordinaten, so bekommt man eine Linie, die wenig von einer Geraden sich unterscheidet.

---

[1]) Young, Phil. Mag. (5) **50**, 297.

[2]) Kontinuität 137.

Referate.

177. Über die Demonstration der relativen Stärke der Säuren von C. A. Lobry de Bruyn (Rec. Trav. Pays-Bas 18, 299—301. 1899). Es wird Congopapier zur annähernden Schätzung der $H^{\cdot}$-Konzentrationen empfohlen, da sich die Übergangsfarben gut unterscheiden lassen. *K. Drucker.*

---

178. Einfluss des Wassers auf die Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Äther von C. A. Lobry de Bruyn und Alph. Steger (Rec. Trav. Pays-Bas 18, 311—325. 1899). Es wurden die vier Reaktionen zwischen Natriummethylat, resp. -äthylat und Methyl-, resp. Äthyljodid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25° auf ihre Geschwindigkeit untersucht. Als Lösungsmittel kamen die beiden Alkohole selbst und Gemische derselben mit Wasser zur Verwendung. Die vier Reaktionen verlaufen in allen Fällen nach der zweiten Ordnung, und ihre Konstanten haben folgende Werte:

Medium	I. $NaOC_2H_5 + CH_3J$	III. $NaOC_2H_5 + C_2H_5J$
Äthylalkohol 100%	0·189	0·0168
„ 90 „	0·155	0·015
„ 80 „	0·12	0·012
„ 70 „	0·087	0·0105
„ 60 „	0·066	0·0086
„ 50 „	0·046	0·0070
„ 40 „	0·034	0·0060
„ 30 „	0·023	0·0052
„ 20 „	0·011	
„ 10 „	0·0062	
Wasser	0·0040	

Medium	II. $NaOCH_3 + CH_3J$	IV. $NaOCH_3 + C_2H_5J$
Methylalkohol 100%	0·032	0·00525
„ 90 „	0·038	0·0068
„ 80 „	0·0415	0·0079
„ 70 „	0·0435	0·0096
„ 60 „	0·041	0·0096
„ 50 „	0·039	0·0098
„ 40 „	0·029	0·0098
„ 30 „	0·021	
„ 20 „	0·014	
„ 10 „	0·0082	
Wasser	0·0040	

Über die Gleichgewichtswerte der Konzentrationen wird nichts Bestimmtes angegeben, indessen dürften sie sich bei weitem nicht in dem Masse wie die angeführten Geschwindigkeitskoëffizienten ändern, so dass hier wieder ein Fall einer jener zahlreichen Fälle der Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Medium quantitativ in Angriff genommen worden ist.

Die Verff. knüpfen an die gewonnene Tabelle einige theoretische Betrachtungen über die Gründe dieses Einflusses. Sie ziehen dazu die schon mehrfach diskutierte Annahme heran, dass die organischen Nichtleiter des elektrischen Stromes doch minimal ionisiert sind und auf Grund dieser Eigenschaft reagieren; hiernach würde man in der Änderung der Geschwindigkeit bei Veränderung des Lösungsmittels eine Folge der Änderung des Dissociationszustandes zu erblicken haben. Indessen kommt man damit, wie die Verff. selbst bemerken, und wie ein Blick auf die Tabelle sofort lehrt, hier nicht aus, da jedenfalls bei Erhöhung des Prozentgehaltes an Wasser die Geschwindigkeit steigen sollte. *K. Drucker.*

---

179. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der Oxybenzoësäuren von W. van Dam (Rec. Trav. Pays-Bas **18**, 408—425. 1899). In alkalischer Hypobromitlösung erfahren die Oxybenzoësäureamide Umwandlungen, die schon bei tiefer Temperatur (unter Null) sehr schnell vor sich gehen. Die vorliegende Abhandlung schliesst nach Mitteilungen präparativen Charakters mit der Messung einiger Geschwindigkeiten, aus welcher folgt, dass die „intramolekulare Umlagerung“ von Säurebromamiden in alkalischer Lösung als Reaktion erster Ordnung zu betrachten ist. *K. Drucker.*

---

180. Beitrag zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion von J. Boeseken (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 19—26. 1900). Der Autor bespricht die Auffassungen der Friedel-Craftsschen Reaktion nach Friedel und nach Gustavson, deren erste das wesentliche des Vorgangs in der intermediären Bildung von Substanzen wie $C_6H_5AlCl_2$ erblickt, während die zweite durch die Gleichung:

$$AlCl_3 . 3\, C_6H_6 + 3\, RCl = 3\, HCl + AlCl_3 . C_6H_5R$$

ausgedrückt werden kann, mithin Zwischenprodukte der Formel $AlCl_3 . 3\, X$ annimmt. Der Verf. verwirft beide Erklärungsversuche und spricht sich für ein anderes Schema aus. Es ist ihm gelungen, eine Anzahl Verbindungen der Formel $AlCl_3 . R$ darzustellen, die sämtlich durch Wasser leicht zerlegt werden. Hiernach stellt er folgende Reihe von Teilprozessen auf:

$$\text{I.}\quad C_6H_5COCl + AlCl_3 = C_6H_5COCl . AlCl_3$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5COCl . AlCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5COC_6H_5 . AlCl_3 + HCl$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5COC_6H_5 . AlCl_3 + nH_2O = C_6H_5COC_6H_5 + AlCl_3 . nH_2O.$$

Die Messung der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten ist nicht versucht worden, es kann daher die Anschauung des Verf. noch nicht als die richtige anerkannt werden, vielleicht bringt die angekündigte Fortsetzung Aufklärung in der erwähnten Richtung. Aus den experimentellen Einzelheiten sei hervorgehoben, dass $C_6H_5COC_6H_4OCH_3 . AlCl_3$ sich sehr lange flüssig erhielt und erst durch Impfen zur Erstarrung gebracht werden konnte. *K. Drucker.*

---

181. Die Verbindungen des Kohlenoxyds mit Eisen und ihre Bedeutung für die Wassergastechnik von M. van Breukeleveen und A. Ter Horst (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 27—31. 1900). Wassergas, das über Eisen geleitet ist, enthält eine flüchtige Eisenverbindung, die beim Brennen Eisenoxyd abscheidet. Sie scheint ein Eisenkarbonyl zu sein, da ihre Bildung, bei stark kohlenoxydhaltigem Gase reichlich, bei karbonylarmen nicht nachweisbar erfolgte. Durch Permanganat wird sie zerstört. *K. Drucker.*

---

182. Über die Nitrierung des Nitrobenzols von A. F. Holleman und B. R. de Bruyn (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 79—106. 1900). Es wird die Aufgabe behandelt, die Bildungsgeschwindigkeiten der drei Dinitrobenzole aus Nitrobenzol quantitativ zu bestimmen, und nach bekannten Beziehungen folgendermassen gelöst: Die Menge $C_6H_5NO_2$ sei a, die von HNO_3 b, dann bildet sich jedes der drei Isomeren nach:

$$\frac{d\xi}{dt} = k \, . \, (a - x)(b - x),$$

und der Gesamtverlust an $C_6H_5NO_2$ gehorcht der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)(a - x)(b - x);$$

da demnach für alle drei Einzelreaktionen $(a - x)(b - x)$ bis zum Gleichgewicht denselben Wert hat, so muss das Verhältnis der im Gleichgewichte vorhandenen Mengen der Isomeren gleich dem der zugehörigen Geschwindigkeitskoëffizienten sein. Aus dieser Beziehung ergeben sich die zur Berechnung der Koëffizienten selbst fehlenden zwei Bedingungen.

Es wird also im ersten Teile der Abhandlung dieses Verhältnis festgestellt, wobei sich folgende allgemeine Schlüsse ergeben:

1. Der Prozess verläuft fast quantitativ zu Ende.
2. Temperatursteigerung begünstigt die Bildung der Isomeren *o* und *p*.
3. Gegenwart von Schwefelsäure begünstigt *p* auf Kosten von *o*.
4. Gegenwart von Wasser verzögert (wie zu erwarten) den Prozess, ohne das Bildungsverhältnis zu ändern.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Geschwindigkeitsmessungen. Es zeigt sich, dass die Gleichung zweiter Ordnung die Ergebnisse nicht darzustellen vermag, die Gründe dafür suchen die Verfasser in zwei Umständen. Einmal gilt nach ihrer Meinung die Gleichung nur für unendliche Verdünnung, kann also gar nicht erfüllt sein, da der Wassergehalt der Säure wegen der durch die Homogenität des Systems gezogenen Grenzen nicht weit gesteigert werden darf; ferner aber verursachen sowohl Wasser wie Dinitrobenzol erhebliche Störungen des Reaktionsverlaufes. Die vom Wasser herrührende bringen die Verfasser mit der durch dieses veranlassten Änderung der chemischen Funktion der Salpetersäure ganz mit Recht in Zusammenhang. Eine zahlenmässige Feststellung der Koëffizienten ist daher nicht erzielt worden.

Von Einzelheiten sei erwähnt, dass die meisten Versuche bei 25° ausgeführt wurden, bezüglich aller anderen vergleiche man die sorgfältigen Angaben des Originals. *K. Drucker.*

---

183. Über das Peroxysulfat und Peroxyacetat des Silbers. Sechste Mitteilung von E. Mulder (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 115—165. 1900). Die Abhandlung,

deren Inhalt nur kurz angegeben werden kann, beschäftigt sich mit Darstellung, Haltbarkeit, Analyse, Konstitutionsformeln u. s. w. von Sauerstoffpersäuresalzen des Silbers, hauptsächlich von $Ag_{14}S_2O_{24}$, vom Verf. meist $(Ag_2O_2)_5.(Ag_2SO_7)_2$ geschrieben. Dieses Salz entsteht in neutral gehaltener und an Ag_2SO_4 stets gesättigter Lösung durch Elektrolyse, desgleichen verwandte Derivate der Essig- und Salpetersäure, zum Teil ist darüber schon berichtet worden. Sämtliche Präparate sind kräftige Oxydatoren und gehen im Laufe der Jahre freiwillig wieder in die gewöhnlichen (mit Oxyd gemischten) Salze über. *K. Drucker.*

---

184. Die Explosivität eines Gemisches von Kaliumcyanid und -nitrit von J. W. van Geuns (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 186—187. 1900). Ein äquimolares Gemisch von trockenem KCN und KNO_2 explodiert bei ca. 450°. *K. Drucker.*

---

185. Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Benzolsubstitutionsprodukte. Dritte Mitteilung von A. F. Holleman (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 188—203. 1900). Es wurde die Frage der experimentellen Bearbeitung unterworfen, ob die bei der Nitrierung von *m*-Chlorbenzoësäure entstehenden Trisubstitutionsprodukte ceteris paribus in dem gleichen Mengenverhältnis gebildet werden wie die Nitrochlorbenzole aus Chlorbenzol, und im verneinenden Sinne entschieden. Auf die Einzelheiten der sehr sorgfältig durchgeführten Arbeit kann nur kurz eingegangen werden. Die *m*-Verbindung entsteht beim Chlorbenzol nur in ganz geringer Menge, sowohl bei —30° wie bei 0°, ebenso steht das NO_2 bei der Säure stets *o* zu $COOH$ und *o* oder *p* zu Cl. Die Analysen erfolgten durch Bestimmung des spez. Gewichtes oder des Schmelzpunktes mit Hilfe empirisch gewonnener Kurven. Der eutektische Punkt der beiden Nitrochlorbenzole liegt bei 14·70°, der Schmelzpunkt von *p* bei 82·15°, von *o* bei 32·09°. Bei der Säure war das Bildungsverhältnis von der Temperatur unabhängig. *K. Drucker.*

---

186. Der physikalische Zustand von in Gelatine gebildeten wasserunlöslichen Substanzen von C. A. Lobry de Bruyn (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 236—249. 1900). Es wird zunächst die Darstellung einiger Kolloide auf chemischem Wege besprochen und mitgeteilt, dass in Gelatine Gold, Silber, Quecksilber, Sulfide, Hydroxyde, Silberchromat, Kupfer- und Zinkferrocyanid, Mangansuperoxyd etc. leicht kolloidal erhalten werden konnten, dagegen nicht Calciumoxalat, Baryumsulfat, Ammonmagnesiumphosphat, welche stets krystallinisch ausfielen; es wird auch gezeigt, dass die Gelatine die Dauer des kolloidalen Zustandes sehr begünstigt. Sodann geht der Autor auf die Reaktionen in den photographischen Platten ein und führt gegen die Anschauung, dass das Reifen der Platten auf einer Reduktion des $AgBr$ zu Subbromid beruhe, an, dass das Reifen um so langsamer erfolge, je konzentrierter die Gelatine sei, und dass in Kieselsäuregelatine und in Agar-Agar das $AgBr$ sogleich grobkörnig werde. (Es muss jedoch beachtet werden, dass der zweite Grund nur bei bezüglich der Konzentration quantitativ vergleichbaren Gelen als stichhaltig gelten darf. Ref.) Zum Schluss wird bemerkt, dass sowohl verschiedene Gele gegen dieselbe Kolloidsubstanz, wie verschiedene Substanzen in dem gleichen Gel sich ganz verschieden verhalten. *K. Drucker.*

---

187. Einige Bemerkungen über die Grösse der Teilchen in kolloidalen oder Pseudolösungen von C. A. Lobry de Bruyn (Rec. Trav. Pays-Bas 19, 251—258. 1900). Der Verf. spricht sich für die Nichtexistenz einer scharfen Grenze zwischen kolloidalen und wahren Lösungen aus und berechnet auf zweierlei Wegen, nämlich mit Benutzung optischer und kryoskopischer Befunde, den Durchmesser der Kolloidpartikeln auf wenigstens 5—10 $\mu\mu$. *K. Drucker.*

---

188. Über die Geschwindigkeit der intramolekularen Wanderung der Bromamide unter dem Einflusse von Alkali von W. van Dam und J. H. Aberson. (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 318—338. 1900). Die Umwandlung von Bromamiden in alkalischer Lösung wird als „intramolekulare Wanderung" im Gegensatze zur „intermolekularen Reaktion" bezeichnet, da bereits nachgewiesen worden ist (Ref. 179), dass sie nach der ersten Ordnung erfolgt, dass also nicht mehrere Moleküle beteiligt sein können. Die Verff. bringen nunmehr Mitteilungen über die Konzentrationsfunktion des die Reaktion katalytisch beschleunigenden Hydroxyls.

Die Geschwindigkeitskonstante ergab sich für Benzbromamid bei 16° (nach jodometrischer Analyse) des noch vorhandenen titrierbaren Broms wie folgt (a = Normalität von *KOH*, k = Geschwindigkeitskonstante):

a	2·000	1·833	1·667	1·500	1·333	1·167	1·000	0·833
	0·667	0·500	0·333	0·1667	0·1000	0·0500		
k	0·00353	0·00334	0·00317	0·00299	0·00282	0·00266	0·00251	0·00236
	0·00221	0·00208	0·00194	0·00184	0·00187	0·00201		

Die Konzentrationsfunktion lässt sich nicht berechnen, da besonders in den verdünnten Lösungen eine zweite Reaktion hervortritt, die Bildung von Benzoylphenylharnstoff, also eine Kondensation unter Bromverlust, die ebenfalls nach der ersten Ordnung verläuft. Dies ist darum merkwürdig, weil infolge dieses Umstandes die gewählte Bestimmungsmethode gerade ein verstärktes Abnehmen von k mit der Verdünnung ergeben sollte, statt dessen aber k durch ein Minimum zu gehen scheint. Die Verff. gehen hierauf nicht ein, und der Ref. möchte sich eines Erklärungsversuches gleichfalls enthalten, da alle Deutungen auf sehr unsicherem Grunde ruhen würden, man kann wohl nicht eher etwas Bestimmtes aussagen, als bis mindestens eine der beiden Reaktionen für sich allein studiert worden ist.

Der Temperatureinfluss ist durch $\log\frac{k_1}{k_2} = A.\frac{T_1 - T_2}{T_1 \,.\, T_2}$ ausdrückbar und hat einen sehr grossen Wert, k steigt zwischen 16 und 33° pro 10° auf das 5—6fache.

Endlich ergab sich für verschiedene Basen die Reihenfolge für k: *CsOH* 0·00180, *KOH* 0·00175, *NaOH* 0·00166, *LiOH* 0·00158, $^1/_2\,Ba(OH)_2$ 0·00169, $^1/_2\,Sr(OH)_2$ 0·00168; *LiOH* scheint also auch hiernach schwächer zu sein als die Erdalkalien.

(Für die Bestimmung unbekannter OH'-Konzentrationen kann nach dem Obigen die Reaktion vorläufig nicht empfohlen werden, man hält sich wohl besser an die von Koelichen (**33**, 129) und von Osaka (**35**, 661) untersuchten Vorgänge. Ref.)

K. Drucker.

---

189. Über die Durchleuchtung einiger Glassorten von W. Spring (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 339—349. 1900). Es wurde das Verfahren, Lösungen auf ihren kolloidalen Zustand mittels ihres Verhaltens gegen ein durchfallendes Lichtbündel

zu prüfen, zur Untersuchung von Gläsern angewendet. Aus den Ergebnissen ist folgendes hervorzuheben: gold-, silber- oder kupferhaltiges Glas enthalten die Metalle je nach der Behandlung in mehr oder weniger feiner Verteilung, zum Teil kolloidal. (Betreffs des sogen. Rubingoldes wird an das Lösungsvermögen des Bleies für Gold erinnert, sowie daran, dass die nicht bleihaltigen Kalkgläser kein Rubinglas bilden.) Bei anderen Gläsern konnte kolloidaler Zustand nicht nachgewiesen werden. Gläser, die zugleich Eisen und Mangan enthielten, zeigten starke grüne Fluorescenz. *K. Drucker.*

---

190. Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Benzolsubstitutionsprodukte. Vierte Mitteilung. Nitrierung des Brombenzols von A. F. Holleman (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 364—376. 1900). In ähnlicher Weise wie früher das Chlorbenzol (Ref. 179) wird jetzt das Brombenzol behandelt. Auch hier entstehen bei 0° und —30° fast nur *o*- und *p*-Produkte. Der eutektische Punkt für diese liegt bei + 33·5° und einem Gehalt von 10·3% *p*-Nitrobrombenzol. Beim Vergleich der Bildungsverhältnisse bei den beiden Versuchstemperaturen ergiebt sich:

$$\left[\frac{\dfrac{p\text{-}C_6H_4BrNO_2}{o\text{-}C_6H_4BrNO_2}}{\dfrac{p\text{-}C_6H_4ClNO_2}{o\text{-}C_6H_4ClNO_2}}\right]_{0^\circ} = \left[\frac{\dfrac{p\text{-}C_6H_4BrNO_2}{o\text{-}C_6H_4BrNO_2}}{\dfrac{p\text{-}C_6H_4ClNO_2}{o\text{-}C_6H_4ClNO_2}}\right]_{-30^\circ}$$

K. Drucker.

---

191. Über die Entflammungstemperatur des Phosphors von F. H. Eydman jr. (Rec. Trav. Pays-Bas **19**, 401—407. 1900). Bei langsamem Erwärmen wurde der Entflammungspunkt des Phosphors in stets mit Wasser gesättigten Gasen bestimmt. Es fand sich: in Luft 45°, in Sauerstoff 45·2° (d. h praktisch dasselbe), in durch CO_2 auf die Hälfte verdünnter Luft 45°, also Unabhängigkeit vom Sauerstoffpartialdrucke. Es sollen weitere Versuche mit „absolut" trockenen Gasen angestellt werden. *K. Drucker.*

---

192. Das Verhalten von Gemischen von Quecksilberjodid und Silberjodid von Bakhuis Roozeboom (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 6—8. 1900). HgJ_2 schmilzt bei 257°, AgJ bei 526°. Zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen der aus beiden Salzen herstellbaren Gemische wurde ein Bad von geschmolzenem $NaNO_3 + KNO_3$ angewendet, das Temperaturänderungen zwischen 200 und 500° vorzunehmen erlaubte. Es fand sich, dass zwei Arten Mischkrystalle entstehen, die eine mit 0—4 Molarprozenten AgJ, rhombisch wie HgJ_2 und beständig von ihrem Schmelzpunkte bis 127°, die andere mit 18—100 AgJ, regulär wie AgJ und von ihrem Schmelzpunkte bis 147° beständig. Die Krystalle mit 4 AgJ wandeln sich bei 127° um, indem das HgJ_2 tetragonal wird. Die zweite Art verhält sich anders, bei Abkühlung unter 157°, den Übergangspunkt des regulären AgJ in hexagonales, gehen die aus $(AgJ)_2HgJ_2$ bestehenden Mischkrystalle, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, in eine Verbindung von roter Farbe über. Die Gemische mit mehr AgJ scheiden $(AgJ)_2HgJ_2$ aus von 157—135°, die mit weniger von 157—118°. Unter 135, resp. 118° bestehen die festen Gemische aus $(AgJ)_2HgJ_2$ mit einem Überschusse einer der Komponenten. Bei 45° ändert die Verbindung ihre Farbe von rot in gelb.

Es liegt hier der zweite bekannt gewordene Fall der Umwandlung von Mischkrystallen in eine Verbindung vor; der erste ist durch Adriani am racemischen Campheroxim gefunden worden. *K. Drucker.*

---

193. Die Löslichkeit von kohlensaurem Kalk in Seewasser von E. Cohen und H. Raken (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 28—31. 1900). Es wurde bei 15·0° die Löslichkeit von $CaCO_3$ in von CO_2-haltiger Luft durchströmtem „künstlichem" Meerwasser der folgenden Zusammensetzung gemessen. Der Gesamtsalzgehalt betrug 3·5%, welche sich wieder prozentual verteilten auf: $NaCl$ (77·758), $HgCl_2$ (10·878), $MgSO_4$ (4·737), $CaSO_4$ (3·600), K_2SO_4 (2·465), $MgBr_2$ (0·217), $CaCO_3$ (0·345). (Die letzte Zahl 0·345, d. h. 0·1208 g pro Liter, scheint die Gesamtmenge der gelösten Calciumkarbonate, also die Löslichkeit praktisch gesprochen des sauren Calciumsalzes angeben zu sollen. Ref.) Die Menge der gebundenen CO_2 ergab sich aus zwei Bestimmungen von verschiedener Versuchsdauer zu 53·94 und 57·27 mg im Liter, woraus das Mittel 55·5 gezogen und mit dem an natürlichem Meerwasser erhaltenen Werte verglichen wird. Dieser schwankt zwischen 52·8 und 55 mg. Seewasser ist also an kohlensaurem Kalk nahezu gesättigt (0·0555 g CO_2 entsprechen 0·1022 g $CaH_2(CO_3)_2$, es würden also ca. 0·018 g $CaCO_3$ im Liter enthalten sein. Das stimmt ungefähr zu dem aus der Leitfähigkeit für 18° berechneten, wahrscheinlich ein wenig zu kleinen Werte 0·013. Die gefundenen Zahlen gelten natürlich nur für einen bestimmten CO_2-Gehalt der Luft. Ref.)

K. Drucker.

---

194. Über eine neue Methode für die genaue Bestimmung der Siedepunktserhöhung von A. Smits (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 31—36. 1900). Vergl. **39**, 415. — **Thermodynamik der Normalelemente II.** von E. Cohen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 36—38. 1900). Vergl. **34**, 612. — **Die Enantiotropie des Zinns V.** von E. Cohen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 38—43. 1900). Vergl. **35**, 592. — **Thermodynamik der Normalelemente.** Dritte Mitteilung von E. Cohen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 116—125. 1900). Vergl. **34**, 612. *K. Drucker.*

---

195. Über die Bildung von Mischkrystallen von Thalliumnitrat und Thalliumjodid von C. van Eijk (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 44—46. 1900). TlJ schmilzt bei 422°, $TlNO_3$ bei 206°. Bei Gemischen beider Salze steigt der Erstarrungspunkt von 206° sofort dauernd an, und es scheiden sich zweierlei Mischkrystalle aus, weisse mit 0—18 Molarprozenten TlJ, und rote mit 65—100 TlJ. Alle Gemische zwischen 18 und 35 TlJ erstarren bei 215° zu Gemengen beider Arten. $TlNO_3$ erstarrt unter 142° rhombisch; darüber rhomboedrisch, TlJ über 169° rot, anscheinend regulär, darunter gelb, vermutlich zweiaxig. $TlNO_3$ scheint auch regulär krystallisieren zu können. Die Mischkrystalle sind regulär. Die Punkte 169 und 142° werden durch Zusatz des anderen Salzes erniedrigt. *K. Drucker.*

---

196. Über den Zusammenhang zwischen Strahlung und Molekularattraktion von J. D. van der Waals jr. (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**,

46—55. 1900). Der Inhalt dieser mathematischen Betrachtung kann im Referat nicht wiedergegeben werden. *K. Drucker.*

197. **Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen bei Atmosphärendruck I.** von L. H. Siertsema (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 56—60. 1900). Der Inhalt dieser Mitteilung besteht grösstenteils in der Beschreibung des benutzten Apparates, von Messungen werden nur einige vorläufige an CH_3Cl bei —23° gewonnene Werte angeführt, aus denen hervorgeht, dass die Dispersion ungefähr der der meisten Gase gleichkommt.

K. Drucker.

198. **Über die Kondensationserscheinungen bei Gemischen in der Nähe des kritischen Zustandes** von Ch. M. A. Hartman (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 60—64. 1900). Diese theoretische Betrachtung richtet sich gegen eine Annahme von Duhem bezüglich der Schnittpunkte der theoretischen und der experimentellen Isotherme bei der Kondensation zweier völlig mischbarer Stoffe und lässt sich im Referat nicht wiedergeben. *K. Drucker.*

199. **Das System $Bi_2O_3 - N_2O_5 - H_2O$** von G. M. Rutten, mitgeteilt von van Bemmelen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 66—74. 1900). Vergl. **37**, 504. *K. Drucker.*

200. **Die Einwirkung von reiner Salpetersäure auf die drei Toluylsäuren und einige ihrer Derivate** von L. van Scherpenzeel, mitgeteilt von Franchimont (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 105—109 1900 und Rec. Trav. Pays-Bas **20**, 149—182. 1901). Die Untersuchung betraf die sogenannte Orientierung durch bereits vorhandene Substituenten. Man erhält bei 0° Mononitroderivate, bei Zimmertemperatur zweifach nitrierte Substanzen. Die Abkömmlinge der Säuren (Ester, Amide) ergaben stets dieselben Produkte wie die Säuren selbst, nur konnte aus den Dimethylamiden nie ein Dinitroderivat erhalten werden.

Die farblosen Krystalle von 4-Nitro-*m*-toluylsäurediamid färben sich am Licht durch die ganze Masse rot, werden beim Umkrystallisieren wieder farblos u. s. f., jedoch nur bei einer bestimmten Bereitungsweise. Dieses Phänomen wird auf eine Verunreinigung des Präparats zurückgeführt. Der Ref. möchte sich dieser Auffassung anschliessen, zumal sie sich bei ähnlichen Fällen (es sei hier nur an das Ausbleiben der Goldsteinschen Salzfärbung durch Kathodenstrahlen bei hohem Reinheitsgrade der benutzten Substanz erinnert) bereits bewährt hat. Indessen darf man nicht vergessen, dass mit einer derartigen Annahme die Erklärung der Erscheinung nicht vollendet, sondern erst begonnen wird. *K. Drucker.*

201. **Eigenschaften der Druckkurven für koëxistierende Phasen von Gemischen** von van der Waals (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 166—180. 1900). — **Beiträge zur Kenntnis der Ψ-Fläche von van der Waals I.** Graphische Behandlung der Querfalte von Kamerlingh Onnes (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 199—213. 1900). — **Beiträge zur Kenntnis der Ψ-Fläche von van der Waals II.** Der Teil der Querfalte in der Nähe des

Faltenpunktes bei Kuenens Versuchen über retrograde Kondensation von H. Kamerlingh Onnes und M. Reinganum (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 213—223. 1900). *K. Drucker.*

202. Über Seifenlösungen von A. Smits (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 112—116. 1900). Verf. hat mit seinem Siedeapparat (**39**, 415) Siedepunktserhöhungen und mit dem Bremerschen Tensimeter Dampfdruckdepressionen von sehr reinen Natriumpalmitatlösungen gemessen. Es fand sich:

Siedepunktserhöhung		Dampfdruckverminderung bei 80°	
Mol auf 1000 g H_2O	Grad	Mol auf 1000 g H_2O	mm *Hg* von 0°
0·0282	0·024°	1·00	0·00
0·1128	0·045°	0·75	0·5
0·2941	0·050°	0·50	1·3
0·5721	0·060°		

Vereinigt man beide Reihen, so erhält die Kurve der molaren Siedepunktserhöhungen bei der Konzentration 0·55 einen Wendepunkt, und Lösungen von grösserer Normalität als 1·0 müssen niedriger sieden als Wasser. Verf. schliesst, dass der Rückgang der molaren Siedepunktserhöhung durch den Rückgang der Hydrolyse verursacht, und dass das Natriumpalmitat als ein Kolloid anzusprechen sei. Die damit nicht wohl verträgliche Beobachtung von Kahlenberg und Schreiner, dass auch die konzentrierten Lösungen gute elektrische Leitfähigkeit zeigen, wird als vielleicht auf Unreinheit der Substanz beruhend hingestellt. *K. Drucker.*

203. Das Hallphänomen und die magnetische Widerstandszunahme von Wismut bei sehr tiefen Temperaturen II. von E. van Everdingen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 181—199. 1900). In Fortsetzung älterer Untersuchungen (**36**, 374 und 376) wurden mit Hilfe von flüssigem N_2O und O_2 Hallkoëffizient (*R*) und Widerstand *r* einer Wismutplatte gemessen.

R

$T_{abs.}$	Magnetfeld in *CGS*-Einheiten					
	1000	2000	3000	4000	5000	6000
91	62·2	55·0	49·7	45·8	42·6	40·1
183	28·0	25·0	22·9	21·5	20·2	18·9
250	17·0	16·0	15·1	14·3	13·6	12·9
284·5	13·3	12·7	12·1	11·5	11·0	10·6
373	7·28	7·17	7·06	6·95	6·84	6·72

Die früher benutzte Formel für die Widerstandszunahme:

$$\Delta r = \frac{C_2 M^2}{1 + C_1 M}$$

genügt den neuen Beobachtungen bis zu den tiefsten Temperaturen. Aus den so gewonnenen Daten kann man den Drehungskoëffizienten $D = \frac{R}{r}$ berechnen. D lässt sich durch eine Formel:

$$D = \frac{D_0}{1 + D_1 M + D_2 M^2}$$

ausdrücken, wo D_0, D_1 und D_2 Temperaturfunktionen sind. D_0 stellt also den Grenzwert von D für schwache Felder dar.

Der Vergleich der Temperaturkoëffizienten von D mit aus der Theorie berechneten Werten führt zu erheblichen Differenzen, zu deren Behebung die schon zur Erklärung anderer Thatsachen gemachte Annahme herangezogen wird, dass das Magnetfeld die Anzahl der freien geladenen Teilchen vermindere.

K. Drucker.

---

204. Über das Messen sehr tiefer Temperaturen. III. Der Spannungskoëffizient von reinem Wasserstoff zwischen 0 und 100° von H. Kamerlingh Onnes und M. Boudin (Versl. Kon. v. Wet. te Amsterdam **9**, 224—241. 1900). Unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmassregeln und sorgfältiger Berücksichtigung der Fehlerquellen wurde als Mittel dreier Beobachtungen $\alpha = 0{\cdot}0036629$ gefunden. Nach Mitteilung von Chappuis schwanken die im Bureau international in den Jahren 1887—1895 erhaltenen Werte je nach der Apparatkonstruktion zwischen 0·00366217 und 0·00366296.

K. Drucker.

---

205. Die Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege von Th. H. Behrens (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 328—331. 1900). Die Notiz berichtet über eine grössere Anzahl zum Teil sehr empfindlicher Reaktionen auf Anthracen, Carbazol, Pyren, Chrysen, Fluoren, Phenanthren, Acenaphten, Naphtalen, die im Referat nicht mitgeteilt werden können.

K. Drucker.

---

206. Über Lösungswärmen im allgemeinen, im besonderen die von $CdSO_4\,{}^8/_3\,H_2O$ von H. B. Holsboer (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 339—401. 1900). Vergl. **39**, 691.

K. Drucker.

Bücherschau.

Chemisches Praktikum von A. Wolfrum. I. Teil: Analytische Übungen. XVII + 562 S. Leipzig, W. Engelmann 1902. Preis M. 10.—.

Das Buch verfolgt den Zweck, den angehenden technischen Chemiker auf seinen künftigen Beruf dadurch vorzubereiten, dass er seine allgemeinen, insbesondere analytischen Kenntnisse nicht wie üblich mittels Übungen allgemeinen Charakters erwirbt, sondern von vornherein mit Gegenständen und Aufgaben bekannt gemacht wird, welche ihm später im technischen Berufe entgegentreten.

Dem Verfasser stehen in erster Linie Erfahrungen zur Verfügung, welche er in technischen Betrieben gesammelt hat. Diese sind unzweifelhaft umfassender, als seine Lehrerfahrungen, wie aus gelegentlichen Schnitzern in der Darstellung des wissenschaftlichen Materials hervorgeht. So ist S. 17 der Satz: „Der als Molekül blaue Farbstoff Lackmus giebt rote Ionen“, gerade umgekehrt richtig; der darauf folgende Satz über Kongorot ist unverständlich. Auf der gleichen Seite steht der irrtümliche Satz, dass nur basische Stoffe Indikatoren für Säuren sein können; auf der folgenden der entsprechende Irrtum für Basen. Hier wie sonst wird das Verständnis durch eine gewisse Unfreiheit des Stils erschwert. Diese Anstände

sind um so mehr zu bedauern, als der Verfasser sich ernstlich bemüht hat, sein Werk so modern wie möglich zu gestalten.

Der Inhalt gliedert sich in drei Teile: qualitative, quantitative und technische Analyse. Erstere beginnt mit einer Einleitung und einer pädagogischen Anleitung; dann folgt der spezielle Teil mit Wasserstoff- und Hydroxylion, Metalle, Nichtmetalle, Anwendungen (Gang der Analyse). Abweichend vom Üblichen folgt dann die qualitative Analyse organischer Verbindungen und deren technische Anwendungen.

Ähnlich ist die quantitative Analyse angeordnet, wobei zu erwähnen ist, dass die volumetrische Analyse erst nach der Darstellung der Trennungen und Bestimmungen anorganischer Stoffe, der Elementaranalyse und den Molekulargewichtsbestimmungen ihren Platz findet. Hierdurch werden die Bestimmungsmethoden derselben Stoffe an zwei verschiedenen Stellen abgehandelt. Auch ist unzweifelhaft die Ausführung volumetrischer Messungen viel leichter zu verstehen und auszuführen, als die Technik der Gewichtsanalyse, so dass es viel zweckmässiger wäre, die quantitative Analyse überhaupt mit der Massanalyse zu beginnen. Es folgt dann die Gasanalyse (von der bei der Elementaranalyse bereits Gebrauch gemacht war) und die quantitative toxikologische Analyse.

Der dritte Teil, die technische Analyse, erstreckt sich über Wasser, Brennstoffe, Erze und Hüttenprodukte, Erzeugnisse der chemischen Grossindustrie, Metallsalze, Düngemittel, Kalk, Cement und Thon, Zuckerindustrie, Fette, ätherische Öle, Zwischenprodukte der Farbenfabrikation, Anilinfarben. Dieser Teil wird beschlossen durch eine Anleitung zur Ausarbeitung und Prüfung analytischer Methoden.

Was nun die Stellungnahme des Berichterstatters zu der allgemeinen Frage anlangt, welche durch das eingangs erwähnte, diesem Buche zu Grunde gelegte Prinzip aufgeworfen wird, so wäre darüber mancherlei zu sagen; vor allen Dingen, dass es keine an sich beste Methode des chemischen Unterrichts giebt. Im allgemeinen wird jeder Lehrer am erfolgreichsten nach der Methode unterrichten, die er selbst für die beste hält, und sachliche Unterschiede der Methode haben einen viel geringeren Einfluss auf das Ergebnis, als persönliche des Lehrers. So ist es denn auch durchaus wahrscheinlich, dass nach diesem „technischen" Unterrichtsprinzip gute Erfolge erzielt werden können. Als allgemeine Methode wird man es schwerlich annehmen, denn die Ausbildung zum technischen Chemiker ist zwar die zahlenmässig vorwiegende, aber keineswegs die einzige und vielleicht auch nicht die wichtigste Aufgabe des chemischen Unterrichts. Und so wird die rein wissenschaftliche Ausbildung des Chemikers neben der technischen immer ihren Platz behaupten. Insbesondere die vielen Nichtchemiker, die Physiker, Mediziner und Physiologen, welche chemische Kenntnisse und Fertigkeiten für die Förderung ihrer eigenen Aufgaben brauchen, können diese nur in rein wissenschaftlicher Form verwerten. Andererseits ist eine eingehendere Berücksichtigung der technischen Aufgaben auch an der Universität eine Forderung, die aufmerksame Berücksichtigung verdient.

Zusammenfassend lässt sich über das vorliegende Buch sagen, dass es dem Lehrer reichliche und erwünschte Anregung zur Berücksichtigung der Technik bei seinem Unterricht geben wird; zur massgebenden Grundlage des ganzen Lehrganges erscheint es dagegen nicht geeignet. *W. O.*

Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften, herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften unter Redaktion von G. W. A. Kahlbaum, M. Neuburger und K. Sudhoff. Verlag von L. Voss, Hamburg.

Auf der Hamburger Naturforscherversammlung von 1901 ist die im Titel genannte Gesellschaft gegründet worden, welche die vorliegenden „Mitteilungen“ herausgiebt. Diese erscheinen in zwanglosen Heften, welche zunächst nur den Mitgliedern (Beitrag 10 M., Anmeldung bei E. Wohlwill, Hamburg, Johns Allee 14) zugänglich sind, nach Abschluss ganzer Bände aber im Buchhandel erscheinen werden.

Das vorliegende Heft enthält nach einem Aufsatze: „Zur Einführung“ von K. Sudhoff zwei kurze Mitteilungen: Klaudios Galenos von W. Crönert und: Neue Beiträge zur Vorgeschichte des Thermometers von E. Wohlwill, ferner 41 Seiten Referate und endlich das Protokoll über die Gründung der Gesellschaft.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass die neue Gesellschaft ein überaus dankbares und vielseitiges Feld der Thätigkeit vor sich hat, da die Pflege geschichtlicher Studien im Gebiete der exakten Wissenschaften eine zweifellose Notwendigkeit ist. Zwar steht es hier nicht mehr ganz so schlimm, wie noch vor 10 oder 15 Jahren — lassen doch die zahlreichen Veröffentlichungen aus der Geschichte der Chemie, welche in den letzten Jahren erschienen sind, das aufblühende Interesse an geschichtlichen Fragen deutlich erkennen —, aber unzweifelhaft muss hier noch sehr viel geschehen. Vor allem müssen die zahlreichen Fehler und Fälschungen bezüglich der Urheber und der Zusammenhänge der einzelnen Fortschritte beseitigt werden, die durch Unkenntnis oder nationale Vorurteile veranlasst, sich vermöge der Trägheit fortgepflanzt haben und nur langsam der richtigeren Erkenntnis weichen. Antiquarische Kleinarbeit andererseits sollte nicht höher geachtet werden, als ihr Wert für die allgemeine Erkenntnis austrägt.

Da die Herausgeber dieses erste Heft nur als Probe ihres Wollens angesehen wissen wollen, so darf von einer eingehenden Kritik der Beiträge abgesehen werden. Nur bezüglich einer den Berichterstatter unmittelbar angehenden Sache seien einige Worte gestattet. Auf S. 9 u. ff. hat Kahlbaum über drei Schriften berichtet, welche sämtlich Bunsen zum Gegenstande haben, und deren eine vom Berichterstatter herrührt. Hier war die Frage, warum Bunsen so bald aufgehört hat, seine Schüler zu „selbständigen Arbeiten“ anzuleiten, an der Hand von Äusserungen anderer Forscher dahin beantwortet worden, dass dies auf ökonomische Gründe bezüglich der verfügbaren geistigen Energie zurückzuführen sei. Kahlbaum wendet sich in längerer Ausführung gegen diese Ansicht; das von ihm beigebrachte Material spricht aber ganz und gar für dieselbe, und es ist keine Widerlegung, wenn Kahlbaum meint, Bunsen, der ältere Liebig und die anderen Forscher, welche sich von solcher Thätigkeit abgewendet haben, hätten sie ganz wohl noch ausführen können, es aber unterlassen, weil das „Interesse an dem Kleinbetrieb mangelte“. Dies wirkt besonders wenig überzeugend, nachdem soeben Bunsens Interesse an den elementarsten Handgriffen des Kleinbetriebes anschaulich geschildert worden war!

Das vorliegende Problem ist in vorbildlicher Weise von dem kleinen Karl präzisiert worden, der auf den aufklärenden Bescheid der Tante, dass der Hahn keine Eier legt, die vorhandenen Möglichkeiten durch die Frage erschöpfte:

Will er nicht, oder kann er nicht? Nach meiner Meinung kann er nicht; dagegen ist mein Gegner anscheinend durch die schuldige Hochachtung veranlasst, die Annahme zu machen, dass er bloss nicht will. *W. O.*

Die Weltherrin und ihr Schatten. Ein Vortrag über Energie und Entropie von F. Auerbach. 56 S. Jena, G. Fischer 1902. Preis M. 1.20.

In lebhaft-anschaulicher Sprache und mit guter Sachkenntnis schildert der Verfasser in allgemein verständlicher Weise den bekannten Clausius-Thomsonschen Gedankenkreis über die Erhaltung der gesamten und Vernutzung der freien Energie oder Zunahme der Entropie. Die Ideen der allgemeinen Energetik werden gleichfalls einbezogen, aber nicht sowohl entwickelt als nur gestreift. Als erste Einführung in den Gedankenkreis der Energetik lässt sich der Vortrag wohl empfehlen. *W. O.*

Die Kräfte der Bewegung in der lebenden Substanz von J. Bernstein. 28 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1902. Preis M. —.80.

Der Verfasser drückt zunächst seine prinzipielle Übereinstimmung mit den Ansichten seines Lehrers du Bois-Reymond aus, wie sie dieser in den „Grenzen der Naturerkenntnis“ dargelegt hat, und entwickelt dann in anschaulicher und sachgemässer Weise den Gedanken, dass die Zusammenziehung der Muskelfasern von Änderungen herrühre, welche die Oberflächenspannung zwischen der Faser und dem umgebenden Sarkoplasma infolge eines durch die Innervation veranlassten Oxydationsvorganges erfährt. Eine Überschlagungsrechnung zeigt, dass die Oberfläche der mikroskopisch sichtbaren Fasern allerdings zu klein ist, um die gemessenen Werte der Muskelarbeit (an quergestreiften Muskeln) zu ergeben. Vielmehr müssen Elementarfibrillen von 10^{-5} cm Radius angenommen werden, damit Übereinstimmung erzielt wird. Hierbei ist die Grösse der „molekularen Wirkungssphäre zu $2 \cdot 10^{-6}$ cm angenommen.

Der Berichterstatter möchte noch zur Erwägung stellen, dass zur Bethätigung der Oberflächenenergie eine Veränderung der Oberflächenspannung zwischen zwei verschiedenen Phasen erforderlich ist. Es muss also, wenn die eine Phase etwa eine chemische Änderung erleidet, die andere unverändert bleiben oder eine andersartige Veränderung erfahren, damit jener Erfolg eintritt. Daher ist das Gesamtvolum des Muskels in zwei, günstigsten Falls gleich grosse Teile zu scheiden, in deren Grenzflächen sich jene Änderungen vollziehen, und für die vom Verfasser durchgeführten Rechnungen ist nicht das ganze, sondern höchstens das halbe Muskelvolum einzusetzen. *W. O.*

Die Entwickelung unserer Naturanschauung im XIX. Jahrhundert und Friedrich Mohr von H. Jezler. 44 S. Leipzig, J. A. Barth 1902. Preis M. 1.20.

Es ist nicht recht ersichtlich, aus welchem Grunde diese Arbeit, welche als Vortrag in der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Winterthur ganz am Platze gewesen sein mag, einem grösseren Kreise zugänglich gemacht worden ist. Der Verfasser beherrscht seinen Gegenstand in keiner Weise. Als „Quellen“ für seinen Vortrag hat er benutzt: Am Sterbelager des Jahrhunderts von L. Büchner

und: Die Welträtsel von E. Häckel. Hauptsächlich beschäftigt er sich mit dem Energieprinzip, von dem er indes nur recht unbestimmte Vorstellungen zu haben scheint. Beispielsweise macht er über den flüssigen Sauerstoff und Stickstoff folgende tiefsinnige Bemerkung, nachdem er erwähnt hat, dass diese Flüssigkeiten (im Weinhold-Dewarschen Gefäss!) sich länger als erwartet flüssig halten: „Man kann diese Thatsache eine schier unerwartete, nicht aber eine unerklärte nennen. Um flüssigen Sauerstoff plötzlich (etwa zu Sprengzwecken) in den gasförmigen Zustand zurückzuführen, muss ebenso plötzlich auch die notwendige Wärmemenge zur Stelle sein, was wohl technische Schwierigkeiten bieten dürfte. Dieses Beispiel scheint mir gegen die Energetik zu sprechen."

Zahlreiche Schreib- und Druckfehler, wie Rumfort statt Rumford, Bakon statt Bacon, Bunsens geometrische Methoden statt gasometrische, wechseln mit sachlichen Fehlern, so S. 8, wo Davy als Zeitgenosse Mayers erscheint, S. 11, wo Berthollets Thätigkeit als vor Lavoisier fallend dargestellt wird u. a. m., und lassen den ungeschickten Stil noch schülerhafter erscheinen. Was über Mohr beigebracht wird, erweitert weder unsere Kenntnis seiner Person, noch vertieft es das Urteil über seine wissenschaftliche Thätigkeit. Niemand, der diesen Vortrag liest, wird auf seine Kosten für die verbrauchte Zeit kommen. Dass der Verleger auf die seinen kommt, ist gleichfalls nicht wahrscheinlich. *W. O.*

The Elements of Physical Chemistry by Harry C. Jones. XI + 565 S. New-York, The Mac Millan Co. 1902.

Der Verfasser hat sich als ein ebenso fruchtbarer wie geschickter Autor in verschiedenen Einzelgebieten der allgemeinen Chemie bereits vorteilhaft bekannt gemacht. So nimmt man auch den vorliegenden Band mit der Erwartung zur Hand, eine sachgemässe und anschauliche Darstellung des behandelten Gegenstandes anzutreffen, und findet diese Voraussicht erfüllt. Auf besondere Originalität macht die Darstellung keinen Anspruch. Wohl aber findet man den Anteil der amerikanischen Forscher an der neuesten Entwickelung des Gebietes eingehender berücksichtigt, als in den deutschen und englischen Veröffentlichungen ähnlichen Inhaltes üblich war, und darin hat das Buch auch für den Fortgeschritteneren ein bestimmtes Interesse.

Der Inhalt gliedert sich in zehn Kapitel: 1. Atome und Molekeln (Atomtheorie, Atomgewichte, Beziehung derselben zu den physikalischen Eigenschaften, Natur der Atome und Grösse der Molekeln). 2. Gase (Gasgesetze, kinetische Theorie, Dichte und Molekulargewicht, spezifische Wärme, Spektra). 3. Flüssigkeiten (Flüssigkeiten und Gase, Dampfdruck und Siedepunkt, Verdampfungswärme, spezifische Wärme, Brechung und Drehung des Lichtes, magnetische Eigenschaften, Dichte und Volum, Zähigkeit, Oberflächenspannung, Dielektrizitätskonstanten). 4. Feste Körper (Krystalle, Schmelzpunkt, Schmelzwärme, spezifische Wärme). 5. Lösungen (Lösungen in Gasen, in Flüssigkeiten, osmotischer Druck, Theorie der elektrolytischen Dissociation, Erniedrigung des Gefrierpunkts und des Dampfdrucks, Diffusion, Farbe, andere Eigenschaften, feste Lösungen). 6. Thermochemie (geschichtliche Entwickelung, Energie, Methoden, Einheiten und Formeln, Daten). 7. Elektrochemie (geschichtliche Entwickelung, elektrische Energie, das Gesetz von Faraday, Ionenwanderung, Leitfähigkeit, dissociierende Wirkung der Lösungsmittel, elektromotorische Kräfte der Ketten, Potentiale zwischen Metallen und

Elektrolyten, Elektrolyse und Polarisation, praktische Ketten). 8. Photochemie (Aktinometrie, neue Strahlungen). 9. Chemische Dynamik und Gleichgewicht (Geschichte, Massenwirkung, Dynamik, Gleichgewicht, das Phasengesetz, elektrolytische Gleichgewichte). 10. Messung der chemischen Verwandtschaft (Methoden und Ergebnisse, Einfluss der Zusammensetzung und Konstitution).

Wie man sieht, hat sich der Verfasser eng an vorhandene Werke angeschlossen. Auch in der Stellung, welche er der Atomhypothese anweist, lässt sich die Neigung erkennen, Ungewohntes zu vermeiden. *W. O.*

Die Natur der Kraft und des Stoffes (Begründung und Fortentwickelung der chemischen Theorien). Die Goldmacherkunst, S. 30. Verfasser: O. Heck zu Homberg in Oberhessen. 94 S. Homberg, Th. M. Spamers Nachf. 1901. Preis M. 1.50.

Auch dies Schriftchen gehört zu den zahllosen, auf mechanistischer Grundlage erwachsenen Spekulationen, an denen unsere „exakte" Zeit noch weit reicher ist, als der Anfang des neunzehnten Jahrhunderts an „naturphilosophischen" Spekulationen war, und deren Wert dem jener Produkte gleichkommt. Als Grundlage dienen dem Verfasser die Betrachtungen von Grünwald über die zahlenmässigen Beziehungen zwischen den Wellenlängen der Spektrallinien der Elemente und Verbindungen, über welche die Wissenschaft bekanntlich längst zur Tagesordnung übergegangen ist. Ähnliche kritische Hilflosigkeit zeigt S. 30 die gläubige Aufnahme des Argentaurumschwindels. Es hat keinen Zweck, auf weitere Einzelheiten einzugehen; nur muss die grosse Energievergeudung bedauert werden, welcher der fleissige und hingebungsvolle Verfasser infolge seiner ganz verfehlten Arbeitsrichtung verfallen ist. *W. O.*

Katechismus der chemischen Technologie unter Mitwirkung von Th. Fischer, A. Jungháhn und J. Pinnow herausgegeben von P. Kersting und M. Horn. 2 Bde. XII + 358 und X + 322 S. Leipzig, J. J. Weber 1902. Preis M. 5.—.

Die beiden vorliegenden Bände des auf vier Teile angelegten Werkes behandeln die Technologie der anorganischen und der organischen Verbindungen. Zwei weitere Bände sollen die allgemeine und die spezielle Hüttenkunde behandeln.

Stichproben aus beiden Bänden ergaben eine durchaus sachgemässe Darstellung, was den Inhalt anlangt. Allerdings hat das Bestreben, möglichst viel Inhalt bei möglichster Kürze zu geben, gelegentlich zu so knapper Darstellungsweise geführt, dass der Text eine Kenntnis der behandelten Dinge mehr voraussetzt als vermittelt. Dem Lehrenden wird dies kein Nachteil sein. Wohl aber ist die Abwesenheit aller Litteraturnachweise als ein Nachteil zu bezeichnen, da bei der erwähnten Kürze eine Möglichkeit, ergänzende Nachweise zu erlangen, sehr willkommen wäre. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung zu Band **41,** Heft 1.

Seite 126, Zeile 28 von oben wolle man lesen: kosmische Physik für komische Physik.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

nie
e-
he
Er-

ge-
ch

der
zu
eis

nd-
her
en“
nd-
en-
nte
es-
ige
tel-
vel-
ten
).

er,
rn.
.

be-
gen.
be-

tel-
viel
gs-
us-
ber
da
gen,
).

PHYSI